République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

جامعة 8 ماي 1945 قالمة
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Sciences et de Technologies
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Génie Civil

Présentée par

KAHLOUCHE Hicham

Intitulée

ÉTUDE DE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES ARGILES SOUS L'EFFET DES PRODUITS CHIMIQUES

Soutenue le : 26/09/2022

Devant le Jury composé de :

Mr.	NOUAOURIA	Mohamed Salah	Pr.	Univ. 8 Mai 1945 - Guelma	Président
Mr.	GUENFOUD	Mohamed	Pr.	Univ. 8 Mai 1945 - Guelma	Rapporteur
Mr.	GHERIS	Abderrahim	MCA	Univ. Souk-Ahras	Co-encadreur
Mr.	MESSAST	Salah	Pr.	Univ. 20 Aout 1955 Skikda	Examinateur
Mr.	HACENE-CHAOUCHE	Abdelmadjid	Pr.	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examinateur
Mr.	LAFIFI	Brahim	MCA	Univ. 8 Mai 1945 - Guelma	Examinateur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie cette thèse,

À toute la famille :

- *A mon père et ma mère qui m'ont légué rigueur, vitalité, courage et enthousiasme pour bien travailler. Quel bel héritage ! Je vous dédie cet honneur à tous les deux car je vous dois tout, et je m'assurerai de suivez vos conseils qui m'accompagneront toujours.*

- *A mes frères et sœurs, Raouf, Sana et Houssem qui me tiennent par la main et par le cœur, qui me témoignent à tout instant leur don de soi, je leur suis le maillon de la chaîne qui nous unit ;*

A toute personne ayant contribué à ce travail de prés ou de loin.

Remerciements

Je remercie en premier lieu, Dieu le Tout Puissant pour tout. En second lieu,

En second lieu, je tiens à adresser mes vifs et sincères remerciements à mon directeur de thèse, Mr. GUENFOUD Mohamed, Professeur à l'Université du 8 mai 1945 à Guelma, et le co-directeur de ma thèse, Mr. GHERIS Abderrahim, que je suis très reconnaissant pour leur aide et leur supervision de ce travail de recherche.

Mes vifs et sincères remerciements vont également aux président et membres du jury :

- *Mr. NOUAOURIA Mohamed Salah - Pr. Univ. 8 Mai 1945 - Guelma*
- *Mr. MESSAST Salah - Pr. Univ. 20 Aout 1955 Skikda*
- *Mr. HACENE-CHAOUCHE Abdelmadjid - Pr. Univ. Badji Mokhtar Annaba*
- *Mr. LAFIFI Brahim - Dr. Univ. 8 Mai 1945 - Guelma*

pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

A toutes celles et tous ceux qui de près ou de loin, par une belle parole, un geste, un encouragement m'ont aidée, toujours soutenue et encouragée à réaliser cette thèse.

Merci à tous et à toutes.

KAHLOUCHE HICHAM

Résumé

Dans le couplage chemo-mécanique des argiles, les phénomènes chimiques sont susceptibles d'avoir une influence plus forte sur le comportement mécanique et les actions mécaniques peuvent modifier le comportement chimique. La compréhension de ces différents phénomènes, en tenant compte des mécanismes couplés, est essentielle dans le cadre de la problématique de la durabilité des structures et ouvrages construits sur des sites pollués. Ainsi, la caractérisation en laboratoire du comportement chemo-mécanique d'une argile contaminée par un polluant hydrocarbure léger (BTEX : benzène) a été réalisée. D'abord en l'absence de polluant, c'est-à-dire par la présence d'eau uniquement, puis sous l'influence du polluant, le tout en deux temps : sans contrainte extérieure, puis sous contrainte extérieure imposée. Cette étude présente un protocole expérimental basé sur une série d'essais de consolidation uniaxiale, d'essais oedométriques spécifiques et de résistance au cisaillement direct, ces essais étant réalisés dans des conditions de saturation contrôlée et en présence d'une contamination organique par le benzène. Tous les résultats confirment l'influence des polluants à différentes concentrations sur le comportement mécanique du sol. Ils montrent une forte augmentation de la compressibilité et une augmentation significative du gonflement, le sol devient plus cohésif, à faible friction et moins élastique. De plus, les résultats montrent que les forces de charge externes jouent un rôle majeur dans la modification du comportement de l'argile. Ainsi les résultats obtenus de ces tests, vont nous aidé à l’établissement d’une loi de comportement chemo-mécanique, qui peut aidé à la compréhension du comportement des sols contaminé.

Mots clés : Argile contaminée, contaminant organique, benzène, couplage chemo-mécanique, tests de laboratoire, rhéologie du sol.

Abstract

In chemo-mechanical coupling of clays, chemical phenomena are likely to have a stronger infuence on the mechanical behaviour and mechanical actions can modify the chemical behaviour. The understanding of these diferent phenomena, taking into account the coupled mechanisms, is essential in the context of the problem of the durability of structures and works built on polluted sites. Thus, the laboratory characterisation of the chemo-mechanical behaviour of a clay contaminated by light hydro-carbon pollutant (BTEX: benzene) was carried out. First in the absence of pollutants, i.e., by the presence of water only, then under the infuence of the pollutant, all in two stages: with no external stress, then under imposed external stress. This study presents an experimental protocol based on a series of uniaxial consolidation tests, specifc oedometric tests and direct shear strength, this tests performed under controlled saturation conditions and in the presence of organic contamination by benzene. All results confrm the infuence of pollutants in diferent concentrations on the mechani-cal behaviour of the soil. They show a strong increase in compressibility and a signifcant increase in swelling, the soil becomes more cohesive, low friction and less elastic. Furthermore, the results show that external load forces play a major role in modifying the behaviour of clay. Thus, the results obtained from these tests will help us to establish a chemo-mechanical behaviour law, which can help to understand the behaviour of contaminated soils.

Keywords: Contaminated clay, Organic contaminant, Benzene, Chemo-mechanical coupling, Laboratory tests, Soil rheology

ملخص

في الاقتران الكيميائي الميكانيكي للطين، من المرجح أن يكون للظواهر الكيميائية تأثير أقوى على السلوك الميكانيكي ويمكن أن تؤثر القوى الميكانيكية على السلوك الكيميائي. إن فهم هذه الظواهر المختلفة، مع الأخذ في الاعتبار آليات الإقتران، أمر ضروري في سياق مشكلة ديمومة الهياكل المبنية على المواقع الملوثة. وعلى هذا الأساس، تم إجراء التوصيف المخبري للسلوك الكيميائي الميكانيكي لطين ملوث بملوث هيدروكربوني خفيف (BTEX: بنزين). أولاً في غياب الملوث، أي بوجود الماء فقط، ثم تحت تأثير الملوث، كل ذلك على مرحلتين: دون إجهاد خارجي، ثم تحت ضغط خارجي مفروض. تقدم هذه الدراسة بروتوكولًا تجريبيًا قائمًا على سلسلة من اختبارات الانضغاط أحادية المحور واختبارات الانضغاط والموصلية الهيدروليكية الخاصة واختبارات قوة القص المباشرة، ويتم إجراء هذه الاختبارات في ظل ظروف تشبع خاضعة للرقابة وفي وجود تلوث عضوي بالبنزين. تؤكد جميع النتائج تأثير الملوثات بتركيزات مختلفة على السلوك الميكانيكي للتربة. تظهر زيادة كبيرة في الانضغاطية وزيادة كبيرة في التورم، وتصبح التربة أكثر تماسكًا، وتظهر احتكاكًا منخفضًا ومرونة أقل. علاوة على ذلك، أظهرت النتائج أن قوى التحميل الخارجية تلعب دورًا رئيسيًا في تعديل سلوك الطين. وبالتالي، فإن النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الاختبارات ستساعدنا في وضع قانون للسلوك الكيميائي الميكانيكي، والذي يمكن أن يساعد في فهم سلوك التربة الملوثة.

الكلمات المفاتيح

الطين الملوث، الملوث العضوي، البنزين، اقتران كيميائي ميكانيكي، الاختبارات المعملية، ريولوجيا التربة.

Table des matières

Liste des Figures

Chapitre 01

Chapitre 02

Chapitre 03

Chapitre 04

Liste des tableaux

Chapitre 01

Chapitre 02

Chapitre 04

Notations principales et abréviations

Liste des symboles

σ	:	Densité de charge spécifique.
S_s	:	Surface spécifique de la particule argileuse.
ε	:	Permittivité de l'environnement, $\varepsilon = \varepsilon_0 D$
ε_0	:	Permittivité du vacuum
D	:	Constante diélectrique (ou la permittivité relative) de l'environnement
k	:	Constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K);
T	:	Température thermodynamique
n_0	:	Concentration ionique de référence
e	:	La charge électronique élémentaire ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ c)
ν	:	La valence.
w	:	Teneur en eau
w_0	:	Teneur en eau initiale
M_w	:	Masse d'eau
ρ_w	:	Masse volumique de l'eau
M_s	:	Masse de solide (sec)
V_t	:	Volume total de l'échantillon de sol
V_s	:	Volume de la composante solide
V_w	:	Volume de l'eau,
V_a	:	Volume de l'air.
ρ_d	:	Densité sèche.
ρ_h	:	Densité humide
Wn	:	Teneur en eau naturelle
Wl	:	Limite de liquidité
Wp	:	Limite de plasticité
IP	:	Indice de plasticité
Ic	:	Coefficient de coherence
H	:	Porosité
K	:	Coefficient de perméabilité (m/s)
C_{CD}	:	Cohésion consolidé drainée

C_{UU}	:	Cohésion non consolidé non-drainée
φ_{CD}	:	Angle de frottement interne
σ'_c	:	Contrainte de préconsolidation
Cc	:	Indice de compressibilité
Cs	:	Indice de gonflement
G	:	Potentiel de gonflement
Ps	:	Pression de gonflement
e	:	Indice des vides.
d_{10}	:	La taille de particule de 10% (en mm)
C_u	:	Coefficient d'uniformité
μ	:	La viscosité
$\emptyset_t$	:	Potentiel total
$\emptyset_g$	:	Potentiel gravitationnel
$\emptyset_p$	:	Potentiel matriciel
$\emptyset_o$	:	Potentiel osmotique
$\emptyset_{g,m}$	:	Potentiel gravitationnel par unité de masse
$\emptyset_{g,v}$	:	Potentiel gravitationnel par unité de volume
$\emptyset_{p,s}$	:	Potentiel matriciel par unité de volume
z	:	Elévation
g	:	Gravité
P	:	Pression hydrostatique
s	:	Succion
Sr	:	Degré de saturation
$\mathrm{s_d}$	:	Pression de désaturation
$(-\mathrm{s})_{\mathrm{SL}}$	:	Pression capillaire de retrait
$\mathrm{w_{SL}}$	:	Limite de retrait
k_{sat}	:	Conductivité hydraulique saturée
V	:	Volume d'eau $[\mathrm{m^3/sec}]$ (flux)
Q	:	Débit sortant ou entrant $[\mathrm{m^3/s}]$
υ	:	Vitesse superficielle de l'écoulement
k	:	Conductivité hydraulique $[\mathrm{m/s}]$
$k_w(\psi)$	:	Conductivité hydraulique non saturée

i	:	Gradient hydraulique imposé entre deux points [sans dimension]: $i = \Delta \mathrm{h}/\mathrm{L}$;
$\Delta \mathrm{h}$	:	Différence de charge hydrostatique entre l'entrée et la sortie de l'échantillon
A	:	Section de l'éprouvette [m^2]
L	:	Hauteur de l'éprouvette [m].
ϵ	:	Constante diélectrique
D	:	Moment dipolaire
S_r	:	Degré de saturation résiduelle,
S_{r0}	:	Degré de saturation initial
S	:	Degré de saturation
Δ_u	:	Incréments de pression
M	:	Pente de la ligne d'état critique
N	:	Porosité
n_0	:	Concentration ionique de référence
NC	:	Normalement consolidé
OC	:	Surconsolidé
OCR	:	Coefficient de pré-consolidation, OCR= σ'_p/σ'_{v0}
σ'_{ij}	:	Tenseur de contrainte effectif de Cauchy
σ_{ij}	:	Tenseur de contrainte total de Cauchy,
p_a	:	Pression d'air interstitielle
p_w	:	Pression d'eau interstitielle,
δ_{ij}	:	Delta de Kronecker
$\bar{S}_r$	:	Degré de saturation effectif
p'	:	Contrainte effective isotrope
q	:	Déviateur de contrainte ;
ε_v	:	Déformation volumétrique
ε_q	:	Déviateur de déformation
c	:	Concentration en produit chimique
m_c	:	Masse du produit chimique
m_f	:	Masse totale du fluide.
$\varepsilon_v^{c,e}(c)$	:	Déformation chimique élastique
$\varepsilon_v^{e}(p')$	:	Déformation volumétrique induite mécaniquement
ε_{ij}	:	Tenseur de déformation total,

ε_{ij}^{e} : Tenseur de déformation élastique total

ε_{ij}^{P} : Tenseur de déformation plastique total

$\varepsilon_{ij}^{m,e}$: Tenseur de déformation élastique mécanique,

$\varepsilon_{ij}^{c,e}$: Tenseur de déformation élastique chimique,

$\varepsilon_{ij}^{s,e}$: Tenseur de déformation élastique de succion

C_{ijkl}^{e} : Tenseur de rigidité élastique

G : Module de cisaillement élastique

κ : Coefficient élastique volumique

P_{at} : Pression atmosphérique

κ_s : Paramètre de rigidité élastique

β : Coefficient d'expansion chimique

F_0, β_0 : Constantes du matériau en fonction du sol et du type de contaminant.

g : Potentiel plastique

λ : Multiplicateur plastique

p_0 : Pression de pré-consolidation

p_c : Pression de référence

$S(c)$: Fonction d'adoucissement chimique

a : Constante représentant l'intensité d'adoucissement chimique

CHS : Ligne d'adoucissement chimique (chemical Softening,)

Liste des acronymes

BTEX	:	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CAP	:	Composés Aromatiques Polycycliques
CG	:	Chromatographie en Phase Gazeuse
CL	:	Chromatographie Liquide
CPI	:	Carbon Preference Index
DIF	:	Détecteur à Ionisation de Flamme
DMS	:	Détecteur de Masse Sélective
DPI	:	Détecteur à Photo-ionisation
GPL	:	Gaz Pétrole Liquéfié
HAP	:	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HAPS	:	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique Soufré
HPLC	:	High Performance Liquid Chromatography,
HT	:	HT : Hydrocarbures totaux
IR	:	Infrarouge
TPH	:	Total Petroleum Hydrocarbon, teneur totale en hydrocarbure
UTM	:	Universal Transverse Mercator
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
DRX	:	Diffraction des Rayons X
FRX	:	Spectrométrie de Fluorescence X
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage
CEC	:	Capacité d'Echange Cationique
THM	:	Thermo-Hydro-Mecanique
HM	:	Hydro-Mecanique
CHM	:	Chemo-Hydro-Mecanique
THCM	:	Thermo-Hydro-Chemo-Mecanique

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension du couplage chemo-mécanique des argiles intéresse les ingénieurs géotechniciens et les scientifiques de l'environnement pour résoudre de nombreux problèmes. Ces problèmes vont des études de pollution au contrôle des déchets ou des contaminants liquides produits par un déversement accidentel des hydrocarbures sont partiellement dissous dans l'eau pour former une phase mobile qui peut saturer les pores du sol (Somers, 1974). Les argiles naturelles peuvent être exposées à des effets chimiques fluides entraînant une modification de leurs propriétés mécaniques, sous l'effet de causes naturelles ou artificielles. Le risque de rupture ou de fuite d'une ligne de transport d'hydrocarbures dans une argile naturelle est un aspect important de l'étude de la stabilité de ce sol pour évaluer la possibilité de son exploitation future dans le domaine de la construction et autres.

De nombreuses études expérimentales ont examiné l'effet de certains liquides ou contaminants chimiques sur les propriétés hydromécaniques de l'argile en induisant une déformation volumique réversible et/ou irréversible (Madsen & Mitchell, 1989; Fernandez & Quigley, 1991;. Nalbantoglu & Tuncer, 2001; Mitchell & Soga, 2005; Gens, 2010; DeJong et al., 2014; Ganzenmüller et al., 2015). Par exemple, des échantillons d'argile exposés à des solutions salines ou à des fluides organiques ont montré une réduction significative de leur volume (contraction/expansion) (Di Maio, 1996). En outre, il a été démontré que la perméation de l'argile avec de la saumure induit une augmentation de la résistance au cisaillement (Barbour & Yang, 1993) . Abdul et al. (1990) ont montré que la fissuration par déshydratation de la smectite et de la kaolinite mouillées par l'eau en contact sous faible contrainte avec des liquides hydrophobes insolubles tels que le benzène et le tétrachloroéthylène est particulièrement préoccupante. Pour les argiles moins gonflables avec des solutions filtrantes non polaires, comme les sols contaminés par des hydrocarbures, la constante diélectrique joue un rôle déterminant dans la modification de la perméabilité. Fernandez et Quigley (1985), Delage et al. (2000) et Cui et al. (2003) ont effectué des tests de perméabilité respectivement sur une argile naturelle de Sarnia et un limon compacté de Jossigny (les deux sols ont des valeurs comparables de W_l= 38 et W_p=18) avec de l'eau distillée et des hydrocarbures de différentes constantes diélectriques. Les auteurs ont obtenu une augmentation de la conductivité hydraulique k, ainsi que de la perméabilité intrinsèque K avec la diminution de la constante diélectrique D. Castellanos et al. (2008) ont effectué des tests de gonflement, de compressibilité et de perméabilité sur de la bentonite dense avec de l'eau pure et des solutions de différentes concentrations. Les auteurs ont rapporté des

diminutions de la compressibilité et des augmentations des taux de consolidation dans les échantillons soumis à l'écoulement de solutions ioniques à haute salinité, en particulier lorsque les contraintes appliquées étaient faibles et que les indices des vides initiaux étaient élevés. À l'inverse, l'utilisation d'échantillons d'argile très compacts, de contraintes verticales élevées ou de solutions à faible salinité rendait les effets chimiques négligeables.

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire le comportement chemo-mécanique des sols dans des conditions saturées et non saturées (Alonso et al.,1990 ; Loret & Khalili, 2002 ; Loret et al., 2002). En outre, Moyne et Murad (2002) ont développé un modèle constitutif électro-chemo-mécanique à macro-échelle pour les argiles expansives en augmentant rigoureusement le comportement micro-structurel. Boukpeti et al. (2004) ont présenté un modèle constitutif du comportement des argiles soumises à l'écoulement de contaminants organiques. Guimaraes et al. (2007) ont développé un modèle thermo-hydro-mécanique entièrement couplé combiné au transport réactif dans les milieux poreux. Detournay et al. (2005) ont mené des expériences pour déterminer les paramètres critiques contrôlant la chemo-élasticité isotrope linéaire - une extension de la porosité-dureté de Biot couplée aux effets de la présence et du transport d'ions chimiques dans le fluide interstitiel. Sur la base de ce travail, Bunger (2010) a présenté un modèle constitutif de la chemo-poroélasticité et a dérivé des solutions pour des problèmes représentatifs. Plus tard, Sarout et al. (2011) ont développé un modèle élastique de chemo-élasticité parfaitement décrit, défini en termes de volumes molaires des espèces chimiques dans le fluide interstitiel par rapport au volume du solide. Hueckel (1997 ; 2005) a développé un modèle constitutif chemo--mécanique pour un seul contaminant organique en utilisant sa concentration dans l'eau interstitielle comme variable principale. Dans ce modèle, Hueckel a proposé une relation exponentielle entre la pression de préconsolidation et la concentration chimique, de sorte que la résistance diminue avec l'augmentation de la concentration chimique.

De ce qui précède, nous pouvons dire que les facteurs les plus importants qui affectent le couplage chemo-mécanique des sols exposés ou non à des solutions organiques et/ou inorganiques pures, concentrées ou diluées sont : la solubilité dans l'eau, la constante diélectrique, la polarité...etc. Ces facteurs ont une influence directe sur la conductivité hydraulique, la variation de volume réversible et/ou irréversible, la consolidation et le gonflement. Ainsi, la plupart des études antérieures se sont concentrées sur la caractérisation du couplage chemo-mécanique des sols reconstitués à base d'argiles pures. Ces argiles sont

principalement utilisées dans la réalisation des membranes étanches des dépôts de déchets toxiques, radioactifs... etc.

Globalement, il existe deux sources possibles de pollution des sols : d'une part, le dépôt de déchets sans précautions suffisantes et, d'autre part, le déversement accidentel d'hydrocarbures dû à des fuites résultant de l'endommagement ou de la rupture d'un pipeline de transport d'hydrocarbures. Les ingénieurs géotechniciens et les spécialistes de l'environnement sont confrontés à deux types de problèmes. D'une part, ils doivent étudier la perméabilité du sol, et son évolution possible avec l'ajout de polluants, pour estimer le risque de migration de ces polluants vers les eaux souterraines. D'autre part, ils doivent étudier l'effet des polluants sur la résistance mécanique de la masse de sol d'une talus naturelle, afin de déterminer si sa stabilité est menacée. Ainsi, que La durabilité des fondations des ouvrages réalisés ou a réalisés sur des terrains polluées ou potentiellement polluée.

Une argile de référence a été extraite de la région de Constantine, une mégapole urbaine située au nord-est de l'Algérie, qui est traversée par un important réseau de pipelines de carburant, certains de ces pipelines passant à proximité des zones urbaines. Le travail présenté dans cette thèse vise à étudier les effets d'un liquide chimique organique sur le comportement mécanique de l'argile en général. En particulier, les effets d'un hydrocarbure léger (BTEX : Benzène), en utilisant des tests habituels de consolidation uniaxiale et des tests oedométriques spécifiques et une série de tests de cisaillement. Tous les essais ont été réalisés dans des conditions de saturation contrôlée et en présence d'une contamination chimique à différentes concentrations. En outre, l'étude se concentre sur la comparaison du comportement d'un sol argileux saturé en eau avec le même sol saturé en benzène. L'effet du fluide interstitiel (eau et/ou benzène) a été examiné sur la perméabilité du sol à ce fluide, la compressibilité mesurée lors d'essais oedométriques et la résistance mécanique du sol mesurée lors d'essais de cisaillement direct.

Il est essentiel de caractériser d'abord l'argile et la solution organique de référence pour déterminer son type: propriétés physico-mécaniques, composition chimique et minéralogique. Il est également nécessaire d'étudier le rôle de la contrainte effective sur les argiles contaminées par le benzène à différentes concentrations. Les contraintes d'infiltration variables représentent un problème majeur d'interprétation. Dans ce travail, les couplages chemo-mécaniques ont été abordés en négligeant la température, non pas parce qu'elle n'est pas importante, mais parce que dans certaines études la variation de température est faible (Bui, 2014).

Objectif de la thèse

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les effets d'un liquide chimique organique sur le comportement mécanique de l'argile en général. En particulier, les effets d'un hydrocarbure léger (BTEX : Benzène) sur les caractéristiques géotechniques d'une argile naturelle en étudiant plusieurs paramètres : la conductivité hydraulique, la consolidation chimique par des essais oedométriques spécifiques, la compressibilité uniaxiale et la résistance mécanique déterminée par des essais de cisaillement direct. Les mesures de conductivité hydraulique montrent que la conductivité hydraulique diminue relativement lors de la transition eau/benzène, ce qui pourrait s'expliquer par le développement de la macroporosité dans l'argile testée. La compressibilité mesurée lors des essais oedométriques de l'argile naturelle saturée en benzène est environ quatre fois supérieure à celle des échantillons saturés en eau. Enfin, l'essai de cisaillement en boîte consolidée a permis d'établir qu'une diminution significative de la résistance au cisaillement des échantillons s'est produite lorsque les sols ont été saturés en benzène.

Ce travail de thèse s'inscrit dans les travaux des couplages multi-physiques. En particulier, le couplage chemo-hydro-mécanique et les aspects liés aux changements de la composition chimique du matériau et aux effets possibles de la température ne sont pas pris en compte dans cette étude.

Plan de travail

Ce travail de thèse s'échelonne selon ces chapitres:

Le chapitre 1 concerne les argiles au sens large. La géologie de l'argile y est discutée ainsi que sa composition minéralogique et structurales. Une revue bibliographique des paramètres mécaniques, hydrauliques, chimique et thermiques est ensuite réalisée. Les discontinuités, qu'elles soient naturelles ou artificielles sont décrites. Aussi, montré qu'il est d'une grande complexité de caractériser le comportement des matériaux faiblement poreux, anisotropes mis en contact avec un fluide. La notion de la double couche diffuse nous permet de conclure que le phénomène de gonflement ne peut pas être expliqué dans sa globalité par la notion de la succion totale car, étant donné qu'elle est présente dans n'importe quel milieu poreux, elle n'est pas caractéristique du gonflement des argiles. Au niveau de la perméabilité, différentes méthodes de mesureont été développées, au laboratoire et in situ.

Plusieurs équations ont été proposées pour corréler la perméabilité avec la densité et la minéralogie. En général, la variation de la perméabilité avec l'indice des vides peut être représentée par une fonction de puissance. Finalement, les effets de la composition chimique de l'eau de pore sur le comportement chemo-hydro-mécanique des argiles intactes sont aussi peu étudiés. Généralement, les argiles raides répondent aux changements de composition chimique de l'eau interstitielle de même manière que les argiles reconstituées, mais à une plus faible magnitude. Ces modélisations permettent de réaliser un premier pas dans la compréhension du matériau et de ses paramètres trouvés dans la littérature.

Après avoir discuté de généralités sur les argiles, **Le deuxième chapitre** étudier la mobilité de la pollution dans un sol de site industriel, l'identification des mécanismes contrôlant la diffusion est indispensable. Fréquemment le milieu est contaminé artificiellement sous des conditions contrôlées de laboratoire. Cette contamination est généralement simple et maîtrisée puisque constituée de quelques polluants. On distingue deux situations extrêmes : le cas où le relargage est contrôlé par la désorption des molécules organiques, respectivement le cas où le relargage est contrôlé par la dissolution de phase liquide non aqueuse. D'après Eberhardt & Grathwohl (2002), dans les zones contaminées l'équilibre est atteint rapidement et la concentration du contaminant est donnée par la solubilité du contaminant (loi de Raoult). Par contre, il semblerait que dans les zones où le relargage est contrôlé par la désorption, les conditions d'équilibre ne soient pas réalisées. Relativement peu de travaux existent sur les phénomènes de transport particulaire lors de la lixiviation des sols, cependant l'idée de la prise en compte des polluants transportés sous forme particulaire est de plus en plus souvent évoquée.

Le troisième chapitre aborde Les déférents modèles de comportement : thermique, mécaniques, hydraulique, chimique on détaille. Aussi, un aperçu sur le comportement chemo-hydro-mécanique des sols argileux en réalisant un état de l'art des principaux résultats expérimentaux et en décrivant les modèles de comportement chemo-hydrou-mécanique qui en découlent. Le comportement volumique et l'influence du coefficient de sur-consolidation sont décrits. Enfin, un modèle chemo-hydro-mécanique pour sols partiellement saturés a été présenté, qui se base sur la formulation de Collin (2003) et sur le concept d'adoucissement chimique proposé par Hueckel (1997). Pour modéliser la dégradation chimique des propriétés de résistance, un mécanisme d'adoucissement chimique est introduit sous forme d'une loi de décroissance linéaire de la cohésion en fonction de la concentration de contaminant.

Le dernier chapitre se concentre sur des expériences réalisées au laboratoire. Le programme expérimental est réalisé sur des échantillons des argiles considérés représentatifs des sols dans cette zone d’étude. Ces argiles n’avaient jamais fait l’objet d’une étude structurale et minéralogique permettant la connaissance de leur nature. Les échantillons récoltés à partir des carottes des sondages ont été traités et analysés par les méthodes analytiques classiques de caractérisation des argiles et minéraux argileux à savoir, les essais d’identification géotechniques habituels, identifications Pétrographique (XRF, XRD, MEB) et Analyse chromatographique, des essais de couplage chimique ont été réalisés avec un liquide organique (hydrocarbure léger : benzène) à différentes concentrations. Cette étape présente un protocole expérimental basé sur une série d'essais habituels de consolidation uniaxiale et un essai oedométrique spécifique, réalisés dans des conditions de saturation contrôlée et en présence de contaminants chimiques. Les essais ont été réalisés d'abord en l'absence de liquides chimiques, c'est-à-dire en présence d'eau uniquement, et ensuite sous l'influence du polluant, sous différentes pressions. En outre, une série d'essais de cisaillement a été réalisée à l'aide d'une boîte de cisaillement droite dans les mêmes circonstances.

Les aspects liés aux changements de la composition chimique du matériau et aux effets possibles de la température ne sont pas pris en compte dans cette étude. Enfin, La validation de la loi de comportement chemo-mécanique est effectuée et les paramètres hydro-mécaniques et chemo-hydro-mécaniques identifiés.

La dernière section de cette thèse correspond à la conclusion où les principaux résultats obtenus sont conclus.

Chapitre 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

Chapitre 1.

Étude bibliographique sur les argiles

1.1.Introduction

En géotechnique le sol est considéré en tant que terrain naturel dans les problèmes de stabilité des pentes, de fondations superficielles profondes, d'excavations (déblais, fouilles, tunnels, etc.). Mais le sol sert aussi de matériau de construction dans nombreuses applications pour l'édification d'ouvrages en terre (remblai, digues, barrages) ou des travaux de remblaiement (soutènements, tranchées, couvertures de stockages de déchets, barrière des déchets radioactifs, etc.). Les différents dommages trouvent leur origine dans des facteurs de prédisposition relatifs à la composition minéralogique et la texture des sols concernés. Ces facteurs résultent de l'histoire géologique des sols argileux (sédimentation, diagenèse, sollicitations hydriques, thermiques et mécaniques passées et actuelles). Des facteurs environnementaux: contexte climatique et scénarios climatiques, cadre géomorphologique, hydrologique et hydrogéologique, occupation du sol par le bâti, type de végétation. Certains de ces facteurs sont d'origine anthropique.

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié (Ben Rhaiem, 1999).

Dans le milieu naturel ils sont, par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche; le type d'argiles produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. Le processus de

formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Cette structure en feuillet et la composition confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial « surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC), capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, etc. ». En ce qui concerne la capacité de sorption d'eau, par exemple, on distingue l'absorption qui est l'incorporation de molécules à l'intérieur d'un grain, et l'adsorption qui est l'addition de molécules d'eau sur la surface du grain. Toutes les argiles sont capables d'adsorber l'eau mais seulement quelques unes comme les smectites, sont capables d'absorber l'eau et augmenter de volume: elles ont la propriété de gonflement. Donc, par leur fort potentiel de gonflement, leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets (Shackelford et al., 2000; Egloffstein, 2001).

Cette synthèse bibliographique analyse ces facteurs et passe en revue les différents critères chimiques, physiques, hydriques, mécaniques jouant un rôle dans les processus de couplage chimio-hydro-mécanique.

1.2.Les minéraux argileux

1.2.1. Généralités sur les argiles

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines. Par granulométrie, l'argile correspond conventionnellement à des fractions fines inférieures à 2 µm. Pourtant, cette définition basée sur le seul critère granulométrique de 2 µm n'est pas appropriée. Selon Baron et al. (1971), l'argile est une entité minéralogique réelle caractérisée à la fois par (i) sa nature chimique (silicate d'alumine hydraté) ;(ii) sa structure phylliteuse ; et (iii) son comportement particulier vis-à-vis de l'eau qui se traduit par des phénomènes de gonflement, de dispersion et d'hydratation. Au niveau de la microstructure, selon Delage et Cui (2000), les argiles sont en général des silicates d'alumine hydratés sous forme de feuillets, composés de l'assemblage de niveaux tétraédrique et octaédrique. Mitchell et Soga (2005) ont souligné qu'à part les phyllosillicates, il existe aussi des argiles non-cristallines comme les allophanes. Deux unités structurales de base pour les minéraux argileux sont celles tétraédrique et octaédrique.

1.2.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-}et OH^{-}. Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui associe un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

1.2.2.1. Unité structurale tétraédrique

Est un élément de structure formé par quatre ions d'oxygène en fermant en leur centre un ion de silicium. Sa formule s'écrit $(SiO_4)^{-4}$. Schématiquement, une unité est représentée par un tétraèdre (Figure I.1-a). L'épaisseur de la couche est de 0,43 Å (Grim, 1968). La couche tétraédrique est formée par ces unités structurales avec l es bases des tétraèdres dans le même plan et les sommets dans le même côté (Figure 1.1-a). Le motif unitaire de la couche est $(Si_4O_{10})^{-4}$ et peut être répété infiniment. La neutralité électrique peut être assurée par remplacement des quatre oxygènes par quatre hydroxyles ou par combinaison avec un autre groupe de composition différente qui est chargé positivement.

1.2.2.2. Unité structurale octaédrique

Est un élément de structure formé par six ions, hydroxyliques et/ou d'oxygènes, en coordination octaédrique, en fermant en leur centre un ion d'aluminium ou de magnésium (Figure 1.1-b). Elle est matérialisée par une cavité délimitée entre six sphères jointives de deux couches compactes d'hydroxyles et/ou d'oxygène. Les deux couches d'hydroxyles et/ou d'oxygène se superposent de telle sorte que le triangle équilatéral formé par les centres de trois sphères de l'une ait ses sommets opposés à ceux du triangle de l'autre. L'épaisseur de la couche est de 5,05 Å (Grim, 1968). Si le cation à la coordination octaédrique est trivalent (Al^{3+}), seuls deux tiers des cavités disponibles (sites) sont occupées par les cations, la couche est alors nommée dioctaédrique ou gibbsitique. Dans un autre cas, si le cation octaédrique est divalent (Mg^{2+}), tous les trois sites sont occupés. La structure est alors trioctaédrique ou brucitique.

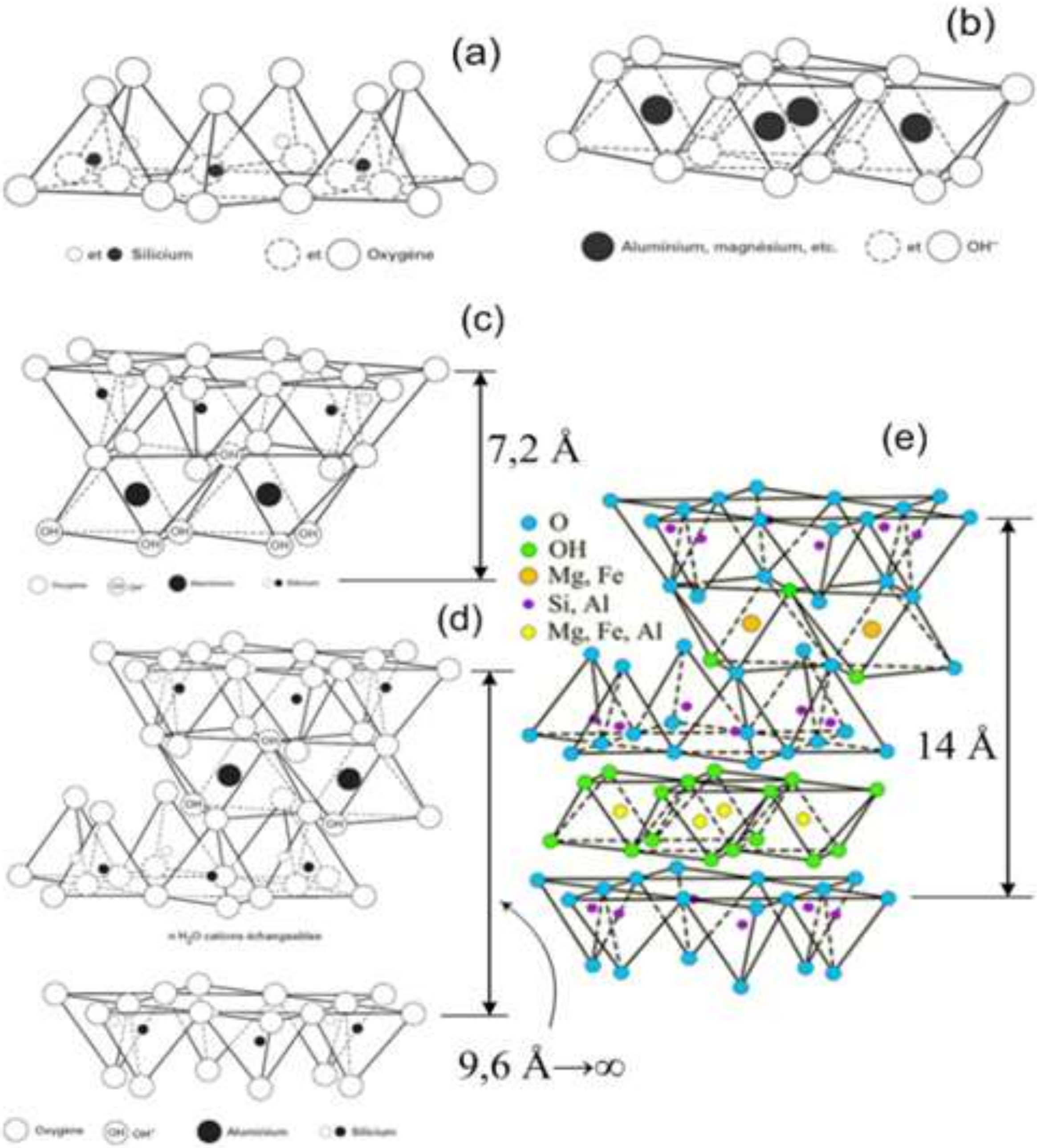


Figure 1.1 : *Couches et feuillets d'argile.*

1.2.3. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont classifiés principalement par (i) le type, dont l'épaisseur, de feuillet qui est formé des couches structurales ; (ii) le mode d'empilement des ces feuillets, i.e. la manière de liaison entre les deux feuillets successifs; et (iii) le type et la quantité des substitutions isomorphiques. Une classification des phyllosilicates proposée par Caillère et Hénin (1963) est présentée sur la Figure (1.2). Les trois groupes principaux son ceux des types 1/1(à 7 Å), 2/1 (à 10 Å) et 2/1/1(à 14 Å).

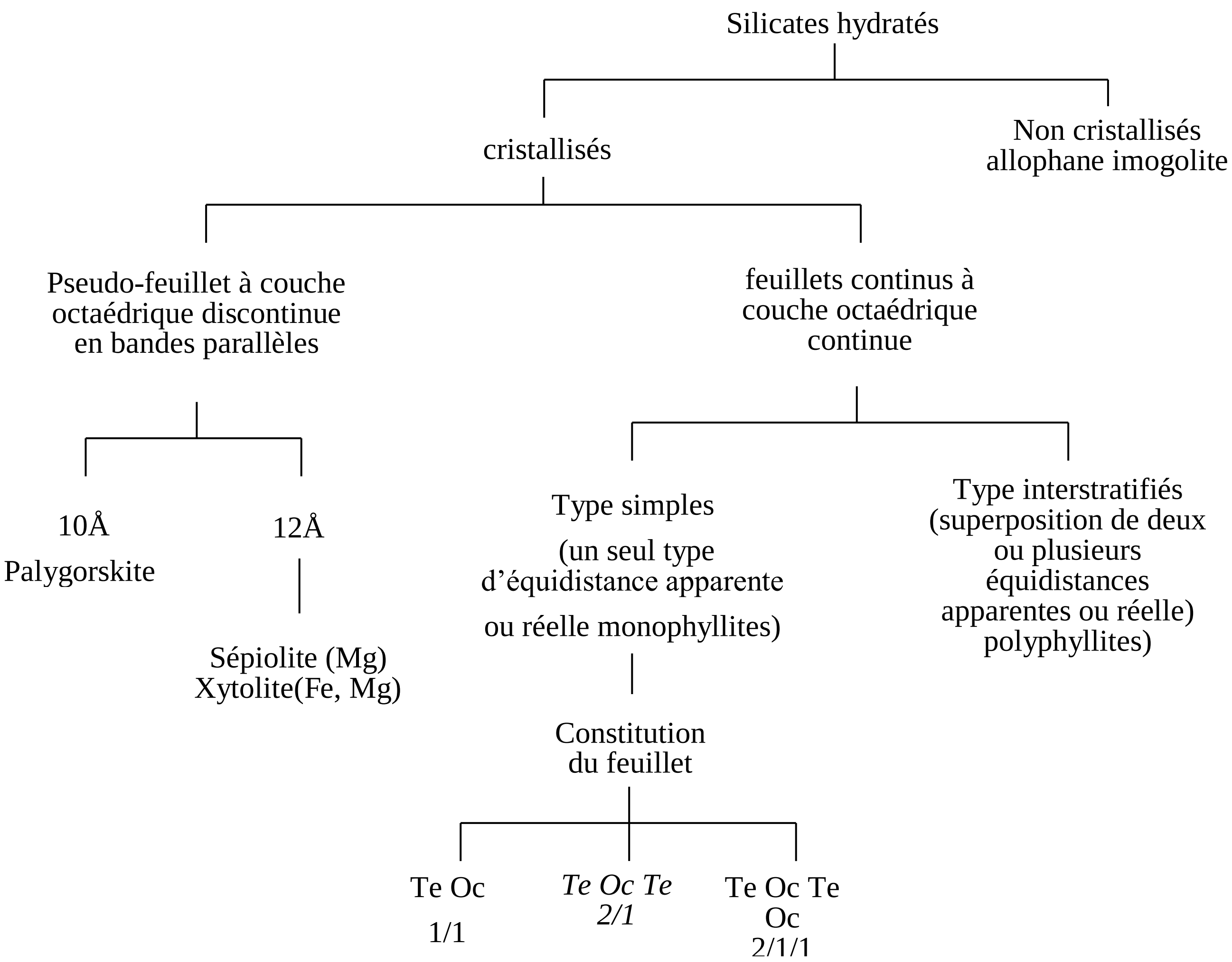


Figure 1.2 : Classification des phyllosilicates (Caillère et Hénin, 1963).

Le feuillet des minéraux du type 1/1 (TO) est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 1.1-c). La liaison interfoliaire de l'empilement est assurée par celles de forces Van der Waals et d'hydrogène qui sont suffisamment fortes pour qu'il n'y ait pas de gonflement interfoliaire en présence d'eau. L'équidistance des feuillets est de 7,2 Å, d'où un autre nom de ce groupe –minéraux à 7 Å. Le minéral type est la kaolinite.

Le feuillet des minéraux du type 2/1 (TOT) est constitué d'une couche octaédrique insérée entre deux couches tétraédriques (Figure 1.1-d). Les sommets des tétraèdres (oxygènes) se dirigent vers le centre du feuillet et sont communs à deux couches tétraédrique et octaédrique. Dépendant de la couche octaédrique gibbsitique ou brucitique, les minéraux types sont respectivement la montmorillonite et la sapotine.

La liaison interfoliaire est assurée par (i) la force de Van der Waals (à la différence de la liaison hydrogène pour les minéraux du type (1/1) à cause de la constitution des bases tétraédriques inférieure et supérieure de la couche octaédrique et (ii) les cations qui équilibrent le déficit électrique dans les feuillets (substitutions isomorphes par cations de valence plus petite). Ainsi, l'équidistance des feuillets pourrait varier de 9,6Å à une dispersion complète (la limite de liquidité $w_L$des bentonites peut atteindre 500). Ce groupe est aussi appelé minéraux à 10Å.

Le feuillet des minéraux du type 2/1/1 (TOTO) est composite, constitué d'un feuillet à 10 Å du type mica (substitutions isomorphes se produisent dans les couches tétraédriques) et d'un feuillet brucitique (Figure 1.1-e). L'équidistance des feuillets est de 14 Å, d'où le nom minéraux à 14 Å. Ces derniers sont aussi appelés chlorites. Ils sont subdivisés en 2 sous-groupes :(i) chlorites vraies qui sont caractérisées par une équidistance stable (14 Å) due au fait que la couche brucitique est chargée, résultant des substitutions isomorphes ; et (ii) chlorites gonflantes dont la couche brucitique est neutre, l'équidistance est donc variable due à la compensation de déficit de charges de la couche pseudo mica (à 10 Å) par apport de cations échangeables.

Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates (Tableau 1.1). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau (1.1), les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites de type montmorillonites et les interstratifiés. Une description des principales familles de minéraux argileux est présentée dans les paragraphes suivants.

Tableau I.1. Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1

feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	**Kaolinite** $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	**Antigorite** $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	#0		**Berthierines** $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}{}_{6-x}M^{3+}{}_x)O_{10}(OH)_8$
	#0	**Pyrophyllite** $(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	**Talc** $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
feuillet	**Charge par maille**	**Dioctaédriques**	**Trioctaédriques**
2: 1	0.4 à 1.2	**SMECTITES**	
		Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M_y{}^+$	**Hectorite** $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4, M_y{}^+$
		Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4, M_x{}^+$	**Saponite** $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4, M_x{}^+$
	1.2 à 1.8	**Illites** $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}{}_y)O_{20}(OH)$ $K^+{}_{x+y}$	**Vermiculites** $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}{}_y)O_{20}(OH)_4,$ $K^+{}_{x+y}$
		MICAS	
	2	**Muscovite** $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2, K^+{}_2$	**Phlogopite** $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2, K^+{}_2$
	4	**Margarite** $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2, Ca^{2+}{}_2$	**Clintonite** $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2, Ca^{2+}{}_2$

1.2.4. Les différentes familles de minéraux argileux

En se basant sur le type de feuillet, sa charge et la nature des espaces interfoliaires on peut identifier différentes familles de minéraux argileux qui présentent des caractéristiques structurales, morphologiques et colloïdales spécifiques (Caillère et Hénin, 1959).

1.2.4.1.Famille de la kaolinite

Argiles dioctaédriques de type 1 / 1 (ou TO) typique : Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 et d'une couche d'octaèdres Al hexacoordonné. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre de 7Å (Figure 1.3, Figure 1.4), la maille élémentaire est triclinique de paramètres (Van Olphen, 1977) :

a = 5.139 Å	b = 8.932 Å	c = 7.371 Å
α = 91.6°	β = 104.8°	γ = 89.9°

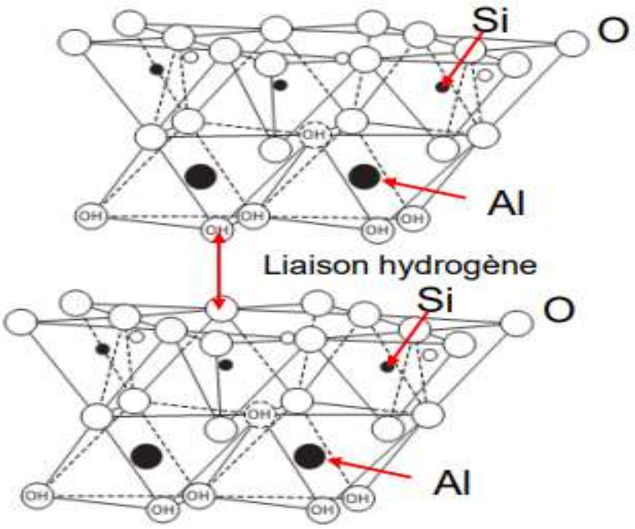


Figure 1.3 : Structure des kaolinite.

Le lien entre les feuillets est assuré par des liaisons hydrogènes. En effet, les protons (hydroxyles externes) qui sont à la surface du feuillet se trouvent à proximité des atomes d'oxygène de la couche SiO_4 du feuillet suivant. Ils subissent alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals). Les cristallites (association de plusieurs feuillets (Tessier 1984) qui résultent de cet empilement sont des plaquettes rigides, dont l'extension latérale est de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm. L'eau ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire des kaolinites.

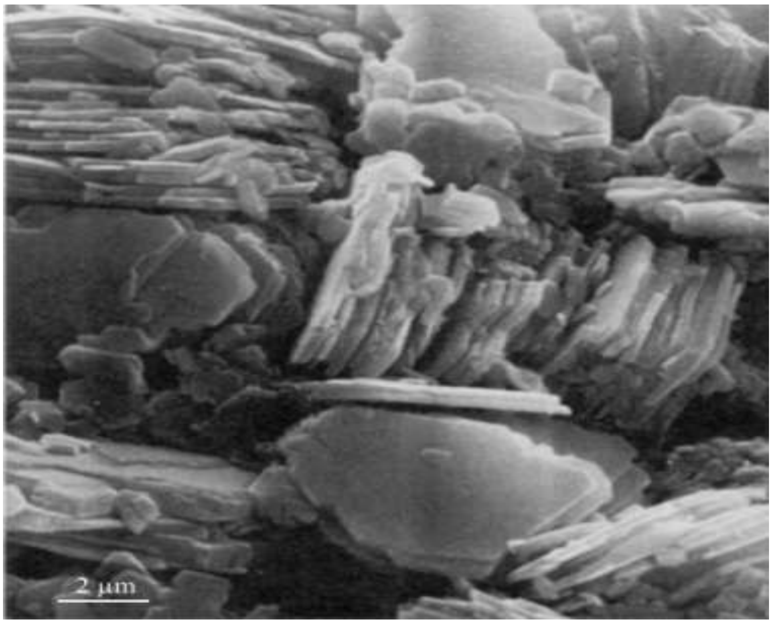


Figure 1.4 : Morphologie des kaolinites (cliché pris au MEB (Tovey, 1971).

1.2.4.2.Famille des smectites

Argiles de type 2 / 1 ou TOT : Le feuillet élémentaire comprend une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre de 10Å. Il existe des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) et/ou dans la couche octaédrique (Al^{3+}par Mg^{2+}, Mg^{2+}par Li^{+}). Ces substitutions (0,7 charge par maille) conduisent à un déficit de charge qui est comblé dans l'espace interfoliaire par des cations compensateurs hydratables tel que (Na^{+}, Ca^{2+}), (Figure 1.5). L'épaisseur du feuillet varie entre 12 et 15Å selon la nature et l'hydratation du cation interfoliaire.

La maille élémentaire est monoclinique de paramètres :

a = 0,535 nm, b = 0,923 nm, c dépend de la nature et de l'hydratation du cation,

γ= 99° (Brindly G. W., 1980).

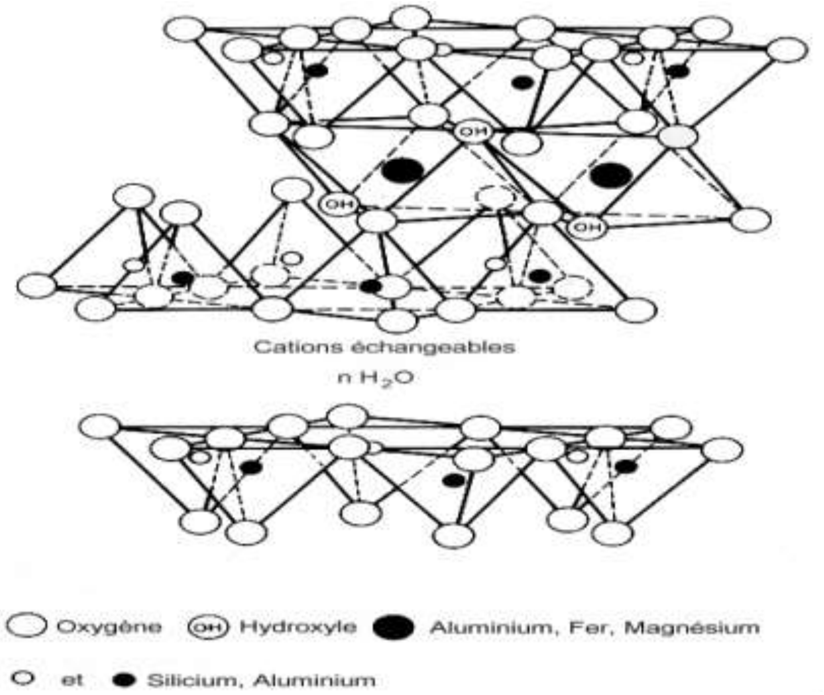


Figure 1.5 : Structure des smectites.

La liaison entre les feuillets, de faible énergie, est assurée par les cations compensateurs. La particularité des smectites est d'avoir une extension latérale extrêmement grande (1µm) par rapport à leur épaisseur (Figure 1.6).

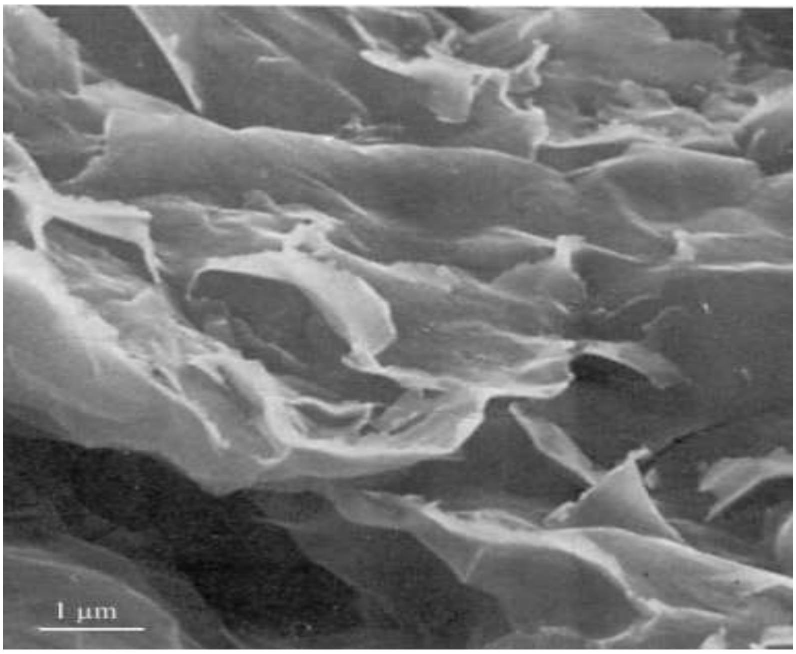


Figure 1.6: Morphologie des smectites (cliché pris au MEB (Tovey, 1971)).

1.2.4.3. Famille de l'illite

Argiles de type 2 / 1 ou TOT : Leur structure est proche de celle des smectites mais elles présentent un déficit de charge dû aux substitutions, plus élevé (1,6 charge par maille) et les cations interfoliaires sont tous des K^+. Les cations K^+, ont la particularité de posséder exactement la dimension des cavités de surface du feuillet où ils sont piégés, formant ainsi un complexe de sphère interne(*) avec les deux feuillets entre lesquels ils sont emprisonnés. Cette liaison des feuillets par le potassium anhydre est si forte que les molécules d'eau ne parviennent pas à s'engager entre les feuillets (Figure 1.7). Ceci rend les cations K^+, non hydratables et non échangeables (Tessier, 1984).

(*) Lorsque le cation compensateur a des dimensions proches de celles des cavités de surface, l'excès de charge négative de la surface provoque la déshydratation du cation compensateur qui vient ensuite s'enchaîner à l'interface entre les feuillets formant ce qu'on appelle le « Complexe de sphère interne : CSI » (Charlet L. & Schlegel M., 1999).

L'épaisseur du feuillet d'illite est de l'ordre de 10 Å, la maille élémentaire est monoclinique de paramètres (Brindly G. W., 1980) :

a = 0,519 nm, b = 0,900 nm, c = 0,201 nm, γ= 95,18.

Les feuillets de l'illite s'empilent donc, solidement liés les uns aux autres, pour former des cristallites en forme de plaquette (particule) qui ne sont pas expansibles dans l'eau. La particule d'illite comporte, par exemple, une dizaine de feuillets pour une épaisseur de quelques centièmes de micromètres.

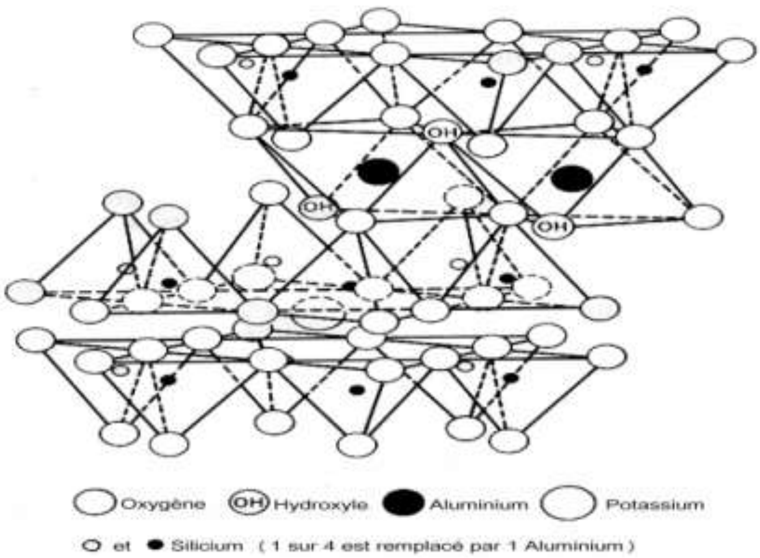


Figure 1.7 : Structure de l'illite.

1.2.4.4.Famille des chlorites

Argiles de type 2 / 1 / 1 ou TOTO : Initialement il s'agit d'une structure TOT dont l'espace interfoliaire est totalement occupé par des Mg^{2+}, cependant les hydroxyles interfeuillets des feuillets élémentaires TOT arrivent à se réunir latéralement pour former avec ce cation une couche octaédrique supplémentaire, donnant naissance à un assemblage de type TOT-O très stable, d'épaisseur 14 Å (Figure 1.1).

1.2.5. Espaces interfoliaires

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis.

-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite (Pédro, 1994).

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (Pédro, 1994). Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+}; Mg^{2+} ; K^{+}; Na^{+}; Li^{+}.

1.2.5.1. Phyllosilicates non-expansibles

Les feuillets d'illite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. La cohésion des feuillets est telle que l'échange du cation compensateur par d'autres cations ne peut se réaliser dans les conditions naturelles. Nous avons affaire à des minéraux à l'espace interfoliaire anhydre et présentant des espacements constants, voisins de l'épaisseur du feuillet (~10Å).

1.2.5.2. Phyllosilicates expansibles

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du

phyllosilicate (Figure 1.8). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral calciné.

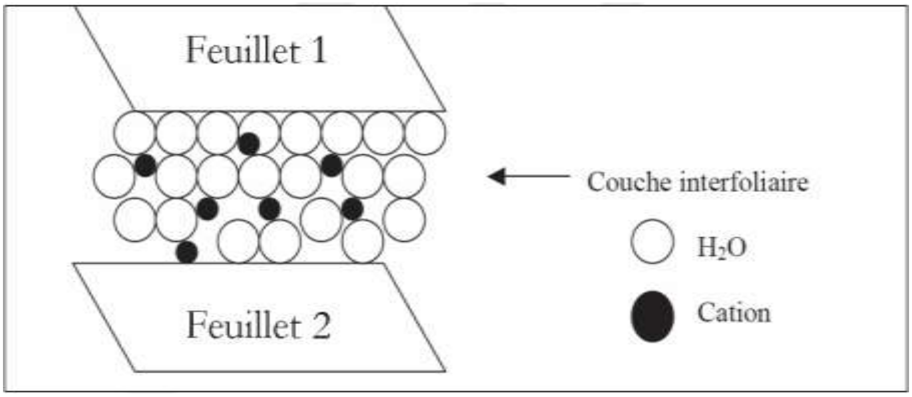


Figure 1.8 : Représentation de la couche interfoliaire dans le cas de cations hydratés.

1.2.6. Principales caractéristiques des minéraux argileux

Les principales caractéristiques des minéraux argileux sont principalement représentées par les substitutions isomorphes, la capacité d'échange cationique, la surface spécifique et la densité de charge spécifique.

1.2.6.1. Les substitutions isomorphes

Dans les minéraux argileux rendent les particules négativement chargés. Pour préserver l'électroneutralité du système, les cations sont attirés vers des espaces interfoliaires ou sur les surfaces et les bords de grains. Plusieurs entre eux sont échangeables puisqu'ils peuvent être remplacés par d'autres cations quand le solvant change de composition chimique. La quantité des cations échangeables est représentée par la capacité d'échange cationique CEC, exprimée en meq par (100g) d'argile séchée. La présence de cations à l'origine des substitutions isomorphes est un des facteurs importants contribuant à la liaison interfoliaire dans l'empilement de feuillets.

1.2.6.2. La densité de charge spécifique σ

La densité est le rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S_S de la particule argileuse :

$$\sigma(\text{meq/m}^2) = \frac{CEC}{S_s} \quad (1.1)$$

La densité de charge spécifique σ mesure l'intensité du potentiel électrique σ du champ électrique adjacent à la particule d'argile.

Il existe deux types de charges : (i) charge permanente ou structurelle liée aux substitutions isomorphes de signe négatif; et (ii) charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface et/ou au bord de particule, de signe positif ou négatif. La charge de surface résulte de l'hydrolyse de liens rompus $Si-OH$ et $Al-OH$ à la surface et dépend du pH du milieu. En effet, le pH du milieu joue un rôle important dans le comportement de suspension argileuse, en particulier pour les kaolinites. Un milieu à faible pH favorise l'attraction entre les bords et les surfaces positivement chargés avec les surfaces négativement chargées, ce qui conduit à la floculation. Des dispersions se forment dans des milieux à fort pH. Pour les minéraux dont le rapport épaisseur/largeur de particule est faible comme la montmorillonite, la contribution des hydroxyles aux bords est négligeable vis-à-vis de la charge totale de la particule.

Pour le groupe kaolinite, toutes substitutions isomorphes se produisent pratiquement dans la couche tétraédrique. La CEC est faible, variant de 3–15 meq/100g (Mitchell et Soga, 2005). La surface spécifique est d'environ 15 m^2/g (Eslinger et Pevear, 1988).

Pour le groupe des smectites, des substitutions isomorphes de siliciums dans la couche tétraédrique, et d'aluminiums dans la couche octaédrique par d'autres cations sont extensives. Pour montmorillonite, la CEC est très élevée, de 80 –150 meq/100g. La surface spécifique peut atteindre 800 m^2/g (Eslinger et Pevear, 1988).

Le groupe pseudo-mica est divisé en deux sous-groupes : (i) la muscovite et l'illite présentent une structure tétraédrique -octaédrique gibbsitique- tétraédrique avec substitution de silicium dans la couche tétraédrique par aluminium qui engendre un excès de charge négative compensé par des cations de potassium. Ces cations jouent aussi le rôle de liaison interfoliaire dans l'empilement. Le rayon de cation de potassium, 1.33 Å, est tel qu'il s'adapte justement au rayon de la cavité hexagonale d'oxygène des bases de couche tétraédrique (Figure 1.9-a). Ces cations de potassium sont donc non-échangeables. L'équidistance (10 Å) est pratiquement aussi l'épaisseur du feuillet. La CEC n'est par conséquent que 10–40 meq/100g. La surface spécifique est d'environ 30 m^2/g (Eslinger et Pevear, 1988) ; (ii) l a vermiculite se

diffère des précédents par les cations de compensation de déficit de charge et par une double couche de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (Figure 1.9-b). L'épaisseur de la couche de molécules d'eau et l'équidistance par conséquent, dépendent des cations de compensation. Pour le cas de magnésium ou de calcium, l'équidistance est de 14 Å. La CEC et la surface spécifique sont comparables à celles de la montmorillonite, de l'ordre de 100–150 meq/100g et 750 m^2/g respectivement (Eslinger et Pevear, 1988).

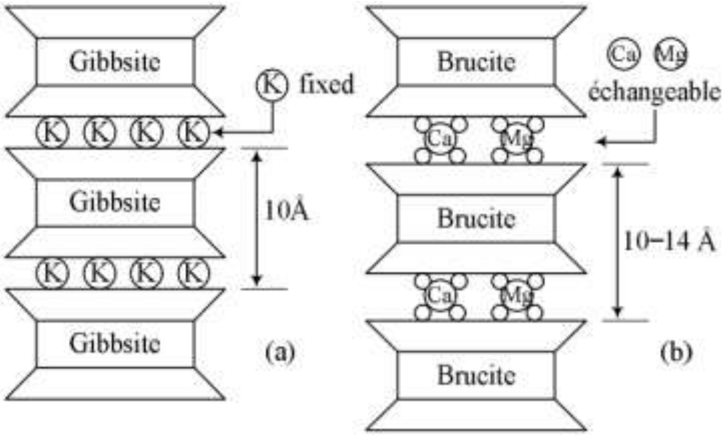


Figure 1.9 : Structure schématisée de (a) muscovite et illite et (b) vermiculite.

Pour le groupe chlorite, la CEC varie de 10–40 meq/100g (Mitchell et Soga, 2005) et la surface spécifique est d'environ 15 m^2/g (Eslinger et Pevear, 1988), comme pour la kaolinite.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur. Lefévbre et Lajudie (1987) ont effectué des essais de gonflement libre pour différentes argiles de densité de charges différentes et ont montré une baisse du potentiel de gonflement avec l'augmentation de la densité de charge.

1.2.6.3. La Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela `a surfaces spécifiques égales (Lefévbre et Lajudie, 1987).

1.2.6.4. La surface spécifique S_s

La $\mathbf{S_s}$ des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau 1.2. Principales Caractéristiques des déférents types des argiles

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (μm)	Épaisseur d'une particule (μm)	Surface spécifique (m^2/g)	CEC (meq/ 100g)
Kaolinite	1 :1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Smectite	2 :1	1	0.1	0.001	700-840	80-150

1.2.7. Interactions inter-particulaires

A l'état sec, les cations adsorbés sont fortement liés aux particules argileuses chargées négativement. Les cations en excès par rapport au besoin pour la neutralisation électronégative des particules argileuses et les anions associés se présentent sous forme de précipitations. Quand l'argile se met dans l'eau, les précipitations vont dans la solution.

Comme les cations adsorbés créent une forte concentration dans la zone à proximité de la surface de particules, un gradient va s'établir, et par conséquent, ils vont naturellement avoir tendance à se diffuser dans la solution pour équilibrer la concentration cationique. Pourtant, leur liberté est restreinte par le champ électrique négatif provenant de la surface des particules. Deux couches se distinguent : l'une négativement chargée à la surface argileuse et l'autre positive de cations d'où la notion de double couche diffuse (Figure 1.10).

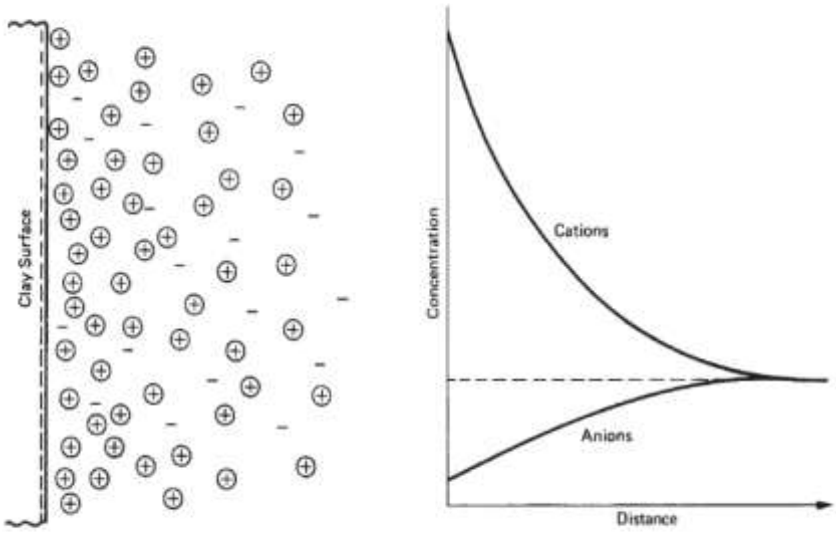


Figure 1.10 : Double couche diffuse singulière (Chapman, 1913; Gouy, 1910).

Pour le cas d'une double couche diffuse singulière, son "épaisseur" –définie comme la distance entre la surface de particule d'argile et le centre de gravité de la distribution de charge dans la couche – est exprimée par Chapman (1913) et Gouy (1910) :

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{2 n_0 e^2 \nu^2}} \qquad (1.2)$$

où ε est la permittivité de l'environnement, $\varepsilon = \varepsilon_0 D$ avec ε_0 la permittivité du vacuum et D la constante diélectrique (ou la permittivité relative) de l'environnement; k est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K) ; T est la température thermodynamique; n_0 est la concentration ionique de référence, prise en un point loin de la surface argileuse ; e est la charge électronique élémentaire ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C) ; ν est la valence.

Quand les doubles couches diffuses de même signe chevauchent, une énergie répulsive VR se développe, générant ainsi des forces répulsives. L'attraction entre les particules est due principalement aux forces de Van der Waals causées par la liaison entre les molécules dipôles fluctuantes. Suivant Casimir et Polder (1948) et Lifshitz (1956), l'énergie attractive entre deux molécules VA dépendent de leur distance et de la constante diélectrique du milieu. La dernière dépendance a été vérifiée par les variations de la résistance au cisaillement non-drainée (Ladd et Martin, 1967; Moore et Mitchell, 1974) et de l'indice de compression (Chen et al., 2000) pour différentes kaolinites. Les forces de Van der Waals, selon Anandarajah et Chen (1995 ; 1997), Chen et Anandarajah (1996), Chen et al. (2000), sont proportionnelles à la constante Hamaker, dont la variation en fonction de la constante diélectrique est montrée sur la Figure (1.11).

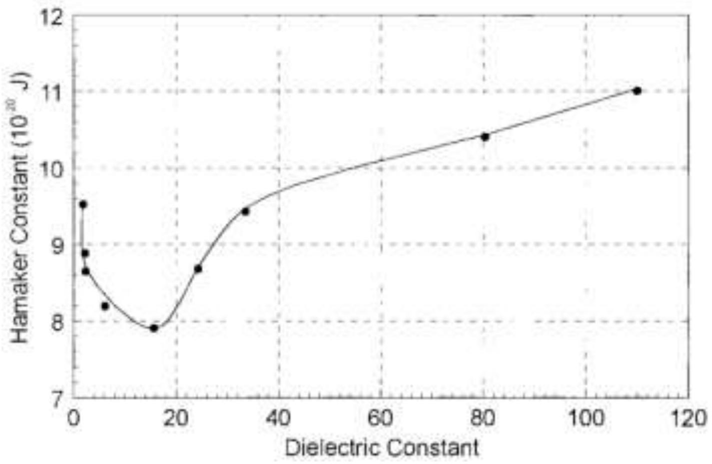


Figure 1.11 : Effet de la constante diélectrique sur la constante Hamaker (Chen et al., 2000).

L'énergie d'interaction interparticulaire est la combinaison de l'énergie de répulsion de la double couche diffuse VR et celle d'attraction de Van der Waals VA. Sa variation avec la distance est illustrée sur la Figure (1.12). L'énergie de répulsion est sensible aux changements de concentration ionique, valence cationique, constante diélectrique, température et *pH*, tandis que celle d'attraction varie seulement avec la constante diélectrique et la température.

L'allure de la courbe de l'énergie totale décide l'état floculé ou défloculé de la suspension.

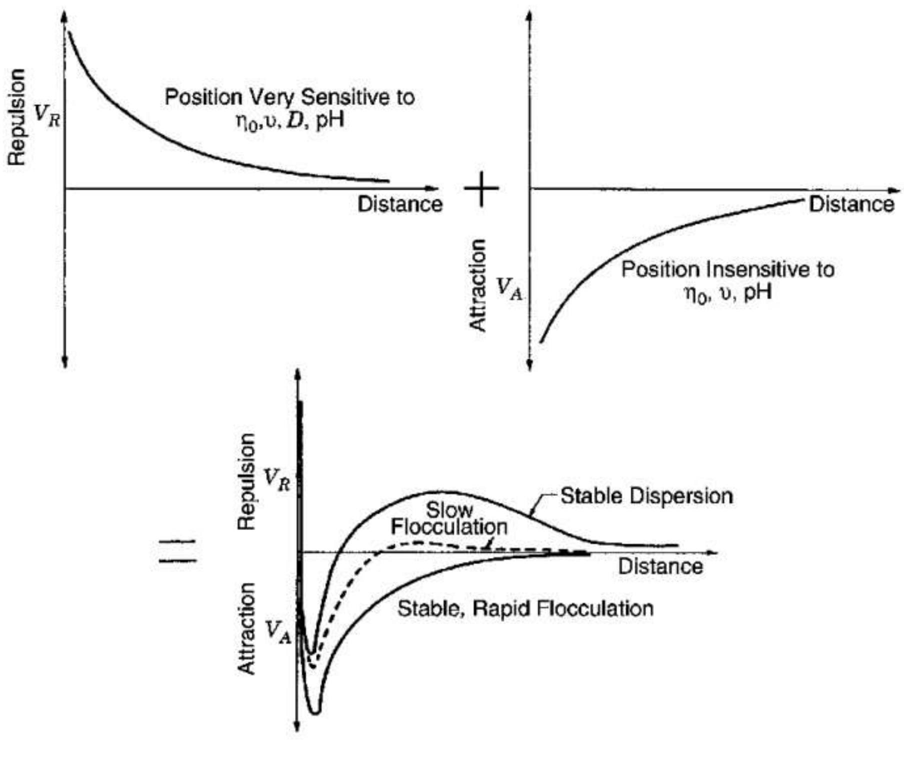


Figure 1.12 : Energies de répulsion, d'attraction et totale de l'interaction entre des particules argileuses en parallèle (Mitchell et Soga, 2005).

1.3. Comportement hydrique des argiles

1.3.1. Introduction sur les différents couplages

Le schéma de la Figure (1.13a) schématise un sol granulaire ou poreux non saturé contenant de l'eau, de l'air et le minéral solide. Les ménisques sont localisés au niveau des plus petits pores du squelette solide (au niveau des contacts intergranulaires): plus le sol se désature, plus les ménisques deviennent petits (Fredlund & Rahardjo, 1993).

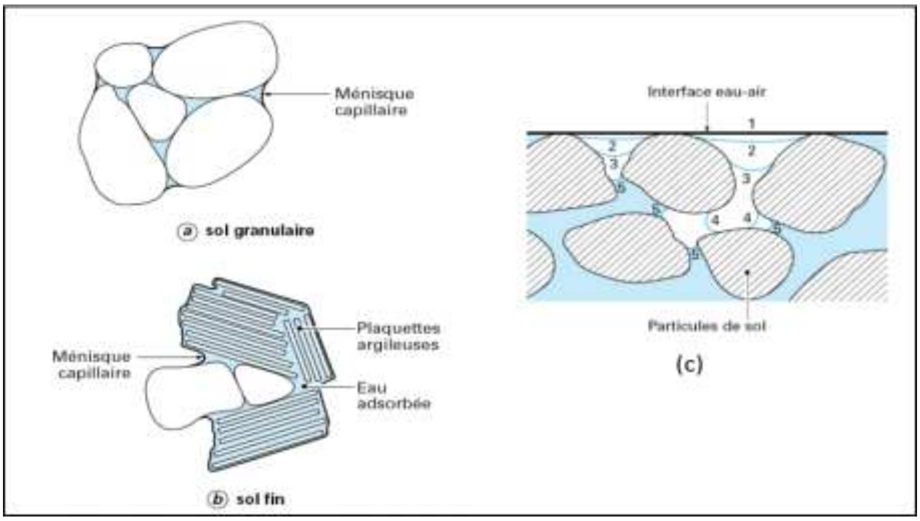


Figure 1.13: Représentation schématique d'un sol non saturé (gauche) et début de la pénétration de l'air dans un sol granulaire (droite) (Delage et Cui, 2001).

Comme l'intensité de la succion au sein du milieu non saturé est inversement proportionnelle au rayon de courbure de ce ménisque (Sparks, 2003), cela induira une forte augmentation de la valeur de la succion. C'est pourquoi la succion tend vers une maximale lorsque l'on tend vers un état sec.

Le début de la pénétration de l'air dans un sol granulaire initialement saturé d'un liquide, qu'on laisse sécher, représenté sur la Figure (1.13c), intervient au niveau des plus gros pores qui affleurent à la surface du sol, au contact eau-air. L'augmentation de la succion se traduit par la diminution des rayons de ménisques, qui s'introduisent dans des pores de plus en plus petits, suivant les contours 1 à 5. Chaque contour est spécifique d'une seule valeur de succion, et donc d'un rayon de courbure qui lui est lié par la loi de Jurin (Tessier, 1984),(Figure 1.13c). La Figure (1.13b) représente schématiquement le cas général d'un sol fin, avec un agrégat de plaquettes argileuses d'une dizaine de micromètres de diamètre, au contact d'un grain de limon.

La succion est définie par le rayon du ménisque à proximité du grain de limon, et l'on observe que l'agrégat est saturé. Ceci est dû à la plus petite taille des pores situés entre les plaquettes, d'une part, et à l'attraction physico-chimique exercée par les argiles sur les molécules d'eau, d'autre part.

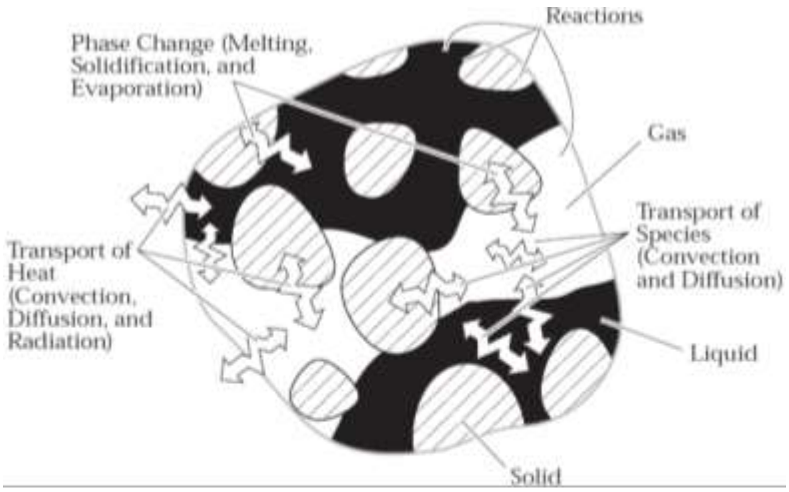


Figure 1.14: Représentation schématique du bilan non exhaustif des phénomènes physiques au niveau des pores : transport (convectif, diffusif) de température, de matière, changement de phase, et réactions chimiques (Kaviany, 1995).

La schématisation de la physique illustré sur la Figure (1.13) est une idéalisation de la réalité. En plus des brèves explications données ci-dessus, la Figure (1.14) explicite un peu plus les mécanismes physiques que l'on retrouve dans la problématique générale des différents couplages et différents transferts (Kaviany, 1995).

1.3.2. Adsorption-désorption

L'adsorption peut être définie comme l'accumulation d'une substance ou de la matière au niveau d'une interface entre la surface du solide et celle de la solution. L'adsorption peut inclure l'élimination des solutés (une substance dissoute dans un solvant) à partir de molécules de la solution et du solvant (phase continue d'une solution, dans laquelle le soluté est dissous) à partir de la surface solide, et la fixation de la molécule de soluté à la surface. L'adsorption ne comprend pas la précipitation ou la polymérisation. L'adsorption, la précipitation en surface, et la polymérisation sont tous des exemples de sorption, terme général utilisé lorsque le mécanisme de rétention à la surface est inconnu. Il existe différents mécanismes de sorption impliquant à la fois des processus physiques et chimiques qui peuvent se produire à la surface des minéraux (Figure 1.15).

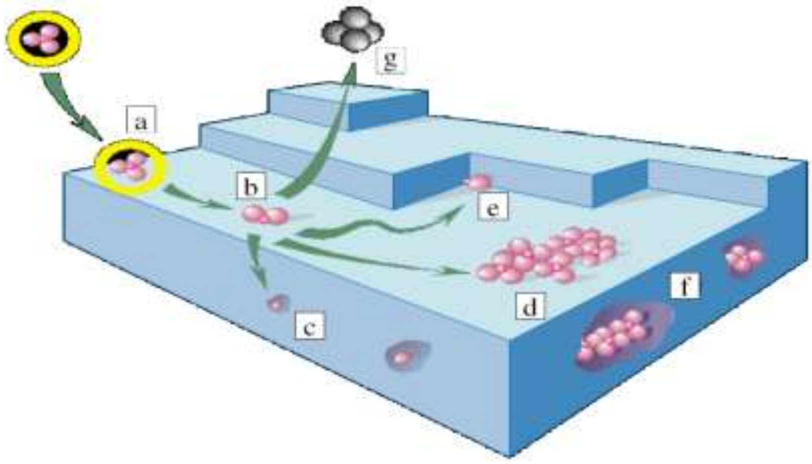


Figure 1.15: Divers mécanismes de sorption des ions à l'interface minéral/eau : (1) l'adsorption des ions via une formation d'une sphère extérieure complexe (a); (2) la perte de l'humidification d'eau et formation d'une sphère intérieur complexe (b); (3) diffusion et substitution isomorphe dans les minéraux (c); (4) et (5) diffusion rapide latérale et formation soit d'une surface polymère (d), ou adsorption sur une corniche (qui maximise le nombre de liens de l''atome) (e). Sur la croissance des particules, la surface des polymères finissent intégrés dans les structures (f); enfin, l'adsorption des ions peuvent diffuser en solution, soit à la suite d'équilibre dynamique ou comme le produit de réactions redox de la surface (g). (Sparks, 2003).

L'adsorbat est le matériau qui s'accumule au niveau d'une interface; la surface solide sur laquelle l'adsorbat s'accumule est l'adsorbant, et les molécules ou les ions dans la solution qui ont le potentiel d'être adsorbés sont les sorbants. Si le terme général de sorption est utilisé, l'élément qui s'accumule à la surface, la surface solide, est alors soit la molécule, soit un ion de la solution.

L'adsorption est donc un phénomène physique d'interface dans le sens où ce dernier se produit à la frontière entre deux milieux ou phases. L'adsorption résulte de la différence entre les forces d'attraction ou de répulsion qui se produisent, au niveau des surfaces exposées, entre les molécules ou les ions des différentes phases. Une des conséquences des forces de cohésion ou d'adhérence mises en jeu réside dans le fait que les zones de contact entre les phases peuvent présenter une concentration ou une densité de matière différente de celle contenue à l'intérieur des phases elles-mêmes. Etant donné que différentes phases sont en contact, différents types d'adsorption peuvent se produire : l'adsorption du gaz par la surface du solide, du gaz par la surface du liquide, du liquide ou de solution par la surface du solide (Gregg & Sing, 1982).

Une distinction peut cependant être faite entre l'adsorption qui traduit un mécanisme de rapprochement ou de répulsion, et l'absorption qui se réfère aux cas dans lesquels une phase

pénètre ou imprègne l'autre. Il est souvent impossible de séparer distinctement le phénomène de l'adsorption de celui de l'absorption, en particulier dans le cas de systèmes très poreux. Le terme de sorption est alors fréquemment employé. Une autre distinction a été tenté e entre adsorption physique impliquant principalement les forces de van der Waals et caractérisée par de faibles énergies d'adsorption (environ 20 kJ/mol ou moins), et l'adsorption chimique impliquant la formation de liens d'une nature chimique plus forts et plus permanents (c'est-à dire, de manière analogue aux liens de valence) avec des énergies d'adsorption de l'ordre de 80-400 kJ/mol (Eslinger et Peaver, 1988).

Toutefois, cette distinction est souvent arbitraire, parce que les deux catégories peuvent se produire simultanément, et certains types de liaison peuvent être classés comme étant physique ou chimique. Les forces à l'interface, d'attraction ou de répulsion, peuvent elles-mêmes être de différents types, y compris électrostatique ou ionique (Coulomb) ou intermoléculaires (van der Waals et London) (Velde, 1995).

L'adsorption d'eau sur les surfaces solides est généralement d'une nature électrostatique. Cette adsorption de l'eau est le mécanisme causant la forte rétention de l'eau par les sols argileux. Des chercheurs (exemple, Low, 1961) ont conjecturé que l'eau adsorbée acquiert une structure quasi-cristalline (tel que les cristaux de glace) et peut prendre une épaisseur égale à trois à sept couches moléculaires. L'adsorption de l'eau sur les surfaces d'argile est un processus exothermique, ce qui se traduit par une libération d'une certaine quantité de chaleur. Anderson (Anderson, 1926) a observé une relation linéaire entre la chaleur lors de l'humidification et la capacité d'échange. Janert (1934) a retracé les relations entre la chaleur due à l'humidification et la nature des échanges de cations.

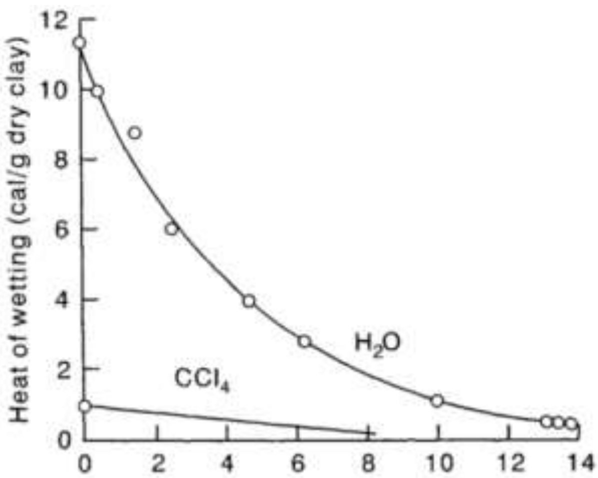


Figure 1.16: Chaleur lors de l'humidification en fonction de la teneur en eau initiale (Janert, 1934 d'après Hillel, 1998).

La différence entre une adsorption polarisée ou non polarisée est illustrée dans la Figure (1.16), où l'eau et du tétrachlorure de carbone sont comparés, en association avec une brique d'argile.

1.3.3. Humidification et gonflement

Dans des conditions ambiantes (de laboratoire ou in situ), les particules d'argile ne sont jamais totalement ou parfaitement sèches. Même après avoir été placées dans une étuve à 105°C pendant 24 h, les particules d'argile conservent encore des quantités appréciables d'eau adsorbée (Figure 1.17). La forte affinité des surfaces d'argile pour l'eau est démontrée par le caractère hygroscopique des sols argileux : leur capacité de sorption et de condensation de la vapeur d'eau de l'air. L'air « soi-disant sec » du sol présente une teneur en eau de quelques pourcents, le pourcentage exact dépendant de la nature et de la quantité d'argile présente, ainsi que de l'humidité de l'air environnant.

A un état sec résultant d'un passage à l'étuve, l'eau associée à l'argile est si fortement liée qu'elle peut être quasiment considérée comme faisant partie intégrante de l'argile elle-même. Plus on ajoute d'eau dans le volume argileux (d'eau autour de chaque particule), plus la pellicule d'eau entourant la particule s'épaissit et l'eau rajoutée est de moins en moins liée. L'ensemble du comportement physique d'un sol argileux (résistance, consistance, plasticité, conductivités thermique et hydraulique) est fortement influencé par le degré d'humification (c'est-à-dire, la polymérisation en composés organiques amorphes qui migrent ou se lient aux argiles et aux hydroxydes métalliques).

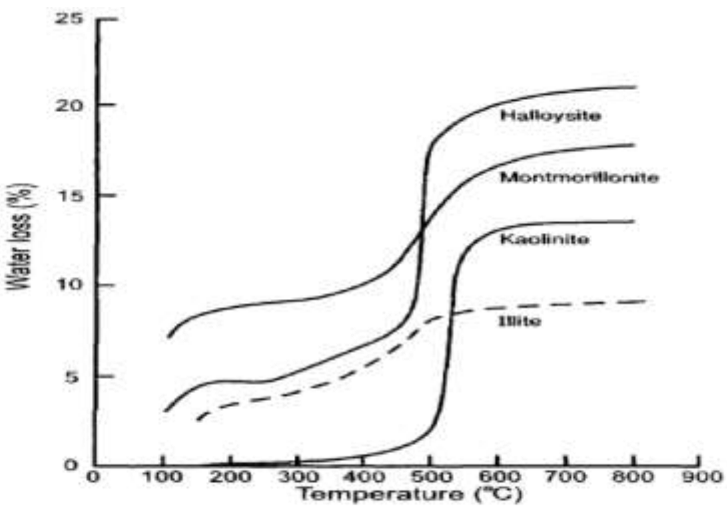


Figure 1.17: Evolution de la teneur en eau en fonction de la température (Hillel,1998)

L'eau est liée à la surface des argiles par des mécanismes comprenant l'attraction électrostatique, l'orientation des molécules d'eau vers des lieux chargés, ainsi que la liaison d'hydrogène aux atomes d'oxygène sur le feuillet argileux.

Un autre mécanisme d'humidification résulte de la présence de cations adsorbés. Les cations associés à l'argile ont également tendance à s'hydrater, ils contribuent donc à l'ensemble de l'humidification du système argileux. Quantitativement, cet effet dépend du type de cations présents et de la capacité d'adsorption des cations par l'argile. L'énergie d'adsorption d'eau est nettement plus grande pour la première couche de molécules d'eau, qui se fixent sur les sites hydrophiles représentés par les cations compensateurs, les groupes hydrophiles ou les cations de bords de feuillets. La jonction de ces sites hydrophiles hydratés forme un film d'eau mono-moléculaire continu à la surface des particules. Puis sur ce film, apparaît le phénomène d'adsorption multicouche, correspondant à la superposition de n couches mono-moléculaires d'eau (Prost, 1990).

La seconde couche est liée à la première couche par liaison hydrogène, et la troisième à la deuxième, et ainsi de suite, mais l'influence du champ de force d'attraction de la surface d'argile diminue avec la distance, de sorte qu'au-delà de quelques couches, le champ devient quasiment nul.

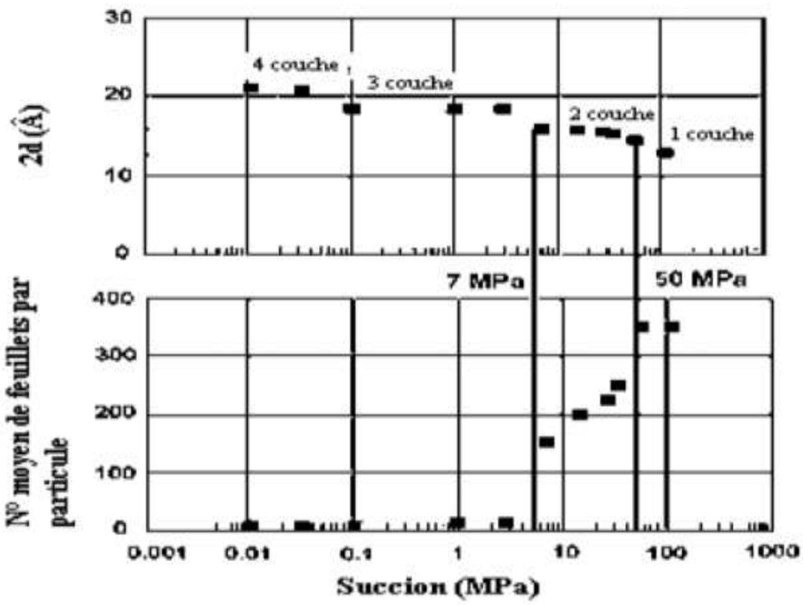


Figure 1.18: Influence de la succion sur la distance interfoliaire et sur la structure d'une bentonite MX80 (Saiyouri et al., 1998)

Saiyouri (1996) a étudié l'hydratation d'une smectite MX80 et d'une argile FoCa7 compactées par la méthode de la diffraction RX aux petits angles. Les résultats montrent, qu'au cours de l'hydratation (diminution de la succion), la distance entre les feuillets élémentaires augmente par adsorption progressive de couches d'eau. Ainsi, pour une succion inférieure à 50 MPa, l'hydratation intraparticulaire passe de une à deux couches d'eau ; à partir de 7 MPa, elle est de 3 couches pour atteindre 4 couches dans le cas d'une succion quasi nulle. Dans le même temps, les particules d'argile se divisent, passant de 350 à 10 feuillets pour MX80 et de 100 à 10 feuillets pour FoCa7 jusqu'à une succion de 10 MPa. Pour des succions inférieures, l'hydratation se fait uniquement par éloignement progressif des feuillets (Figure 1.18).

Saiyouri (1996) suppose l'existence de deux domaines énergétiques : un premier où l'eau est organisée, donc liée aux feuillets et un deuxième où l'eau est libre et remplit des espaces poreux plus grands. Le mécanisme de gonflement serait donc composé d'un processus d'insertion d'eau couche par couche où l'on assiste à une micro-division des particules, qui elle-même provoquerait une diminution de la surface de ces particules, puis d'une répulsion à surface constante entre les cristaux plus petits. Toujours selon Saiyouri, l'eau, au début de l'hydratation, serait essentiellement interfoliaire, avec peu ou pas d'eau externe. A des teneurs en eau plus élevées, l'eau externe deviendrait plus significative et d'épaisseur compatible avec les distances intervenant dans la théorie de la double couche diffuse. Les Figure (1.19) et Figure (1.20) représentent les distances interfoliaires et interparticulaires pour chaque valeur de succion imposée. Les distances interfoliaires restent inférieures ou égales à 22 Å et les distances interparticulaires évoluent au fur et à mesure de l'hydratation.

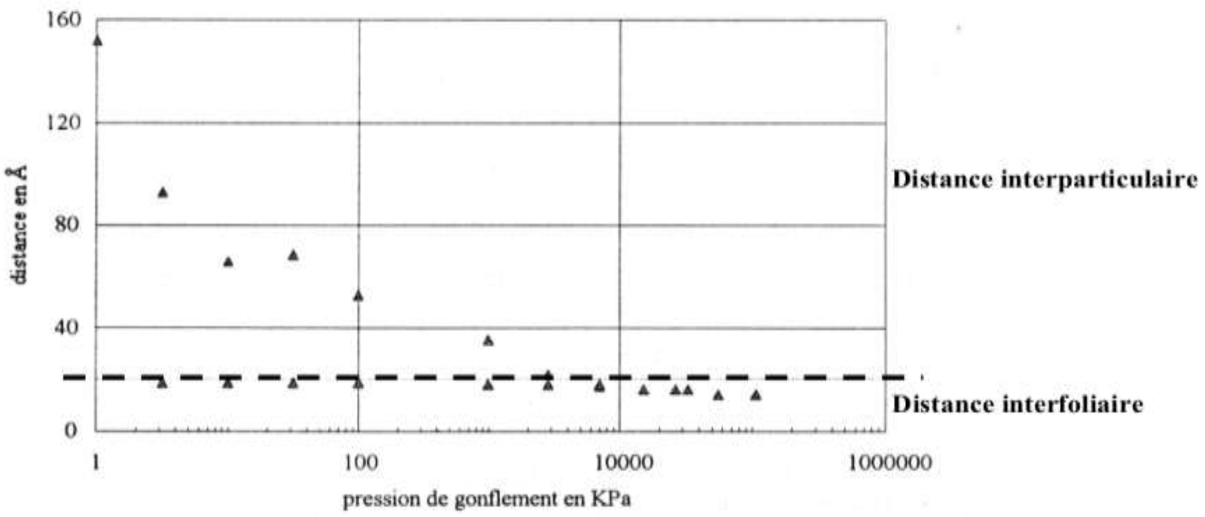


Figure 1.19: Distances interfolaires et interparticulaire pour l'argile FoCa7 (Saiyouri, 1996).

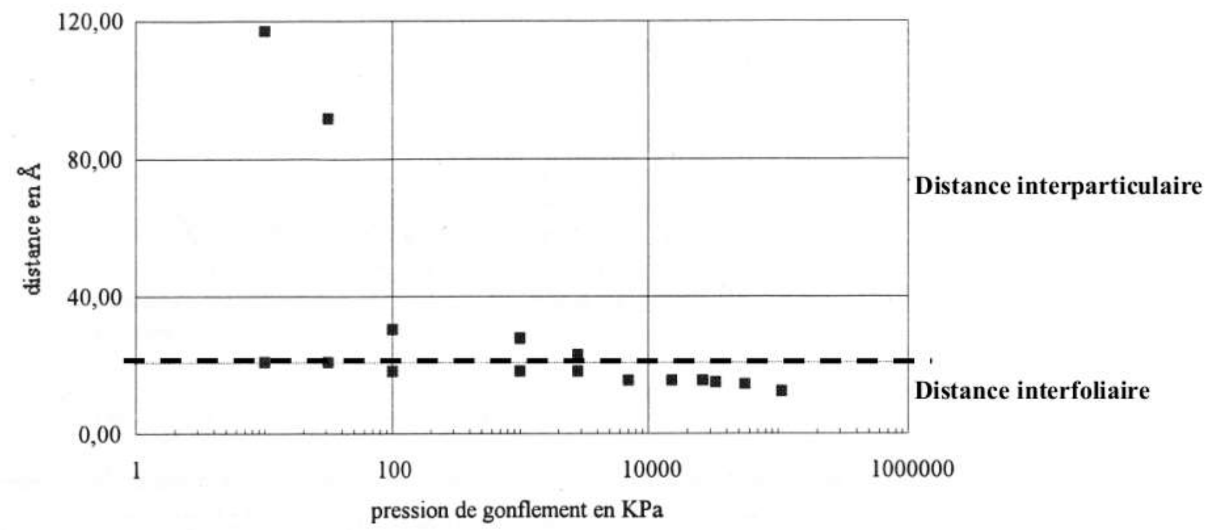


Figure 1.20: Distances interfolaires et interparticulaire pour l'argile MX80 (Saiyouri, 1996).

Lorsqu'un volume d'argile confiné est mis en contact avec une solution externe, des pressions induites par le gonflement se développent au sein de cette argile.

La pression de gonflement est définie comme la pression devant être appliquée à un volume de sol qui a la possibilité de s'imbiber d'eau, pour l'empêcher de développer un gonflement. C'est également la pression exercée par le volume de sol s'hydratant, mais contenu dans un volume indéformable empêchant ainsi toute déformation volumique.

Les pressions de gonflement sont liées à la différence de pression osmotique entre l'eau adsorbée et la solution externe c'est-à-dire (Lorsque deux doubles couches de particules voisines interagissent, la pression osmotique tendant à favoriser la pénétration de l'eau dans l'espace interparticulaire (Tran Ngoc Lan, 1987) agit vis -à-vis des deux particules comme une force de répulsion, les empêchant de se rapprocher.). Dans une micelle partiellement hydratée, l'épaisseur de la pellicule d'eau est inférieure à l'épaisseur potentiellement présentée lors de l'expansion totale de la double couche diffuse.

Comme chaque micelle augmente de volume, la partie des cations à charge positive repousse celles des micelles voisines. Ainsi, les micelles ont tendance à se repousser les unes les autres. Bien que cela induise un gonflement du système argileux, il peut se produire une fermeture des pores avec une conséquence non négligeable sur la porosité et la perméabilité, entre autres, du milieu poreux argileux.

La concentration des ions entre des micelles d'argile est plus importante que dans la solution externe. La différence de concentration dépend de la distance interparticulaire (fonction du

degré d'humidification de l'argile) et du potentiel d'extension de la double couche diffuse qui dépend elle-même de la valence et de la concentration de cations adsorbés (Bultel, 2001 ; Van Damme, 2002).

L'attraction d'origine osmotique dans un assemblage d'argile est généralement deux fois plus élevée pour des cations monovalents que bivalents, car les cations monovalents sont normalement deux fois plus nombreux pour le premier que pour les seconds. Un effet similaire limitant le gonflement est causé par les faibles valeurs du pH dues à la présence de l'aluminium trivalent.

Une solution présentant un degré de salinité très élevé efface le mécanisme du gonflement. Cependant, si un sol dans lequel prédominent les sels de sodium est lessivé de l'excès de sels avec de l'eau douce, sans addition d'ions de calcium (sous forme de gypse, par exemple), un gonflement d'intensité non négligeable peut se produire. Ce dernier résulte de la prédominance des ions sodium dans la phase adsorbée. La variation de volume de l'argile pendant le processus d'humidification est un phénomène qui dépend du temps (Figure 1.21). Cette dépendance temporelle est principalement due à la faible perméabilité des milieux argileux. La nature et l'intensité du gonflement semble être fonction de la quantité et de la nature de l'argile présente dans le matériau.

En général, le gonflement augmente avec la surface spécifique. Il est également conditionné par la disposition et/ou l'orientation des particules et par l'éventuelle présence de cimentation interparticulaire par des matériaux comme les oxydes de fer ou d'aluminium, les carbonates, qui empêchent l'expansion de la matrice argileuse.

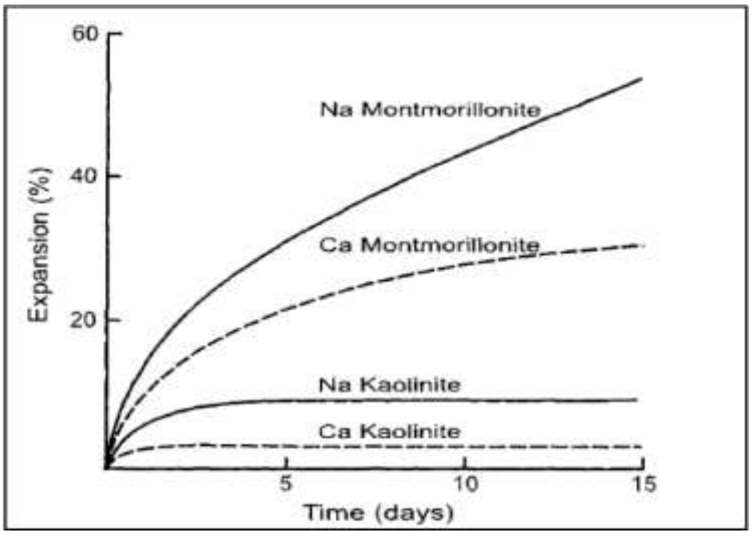


Figure 1.21: Exemple de gonflement pour différentes argiles (Hillel, 1998).

L'évolution de la déformation volumique, au cours de l'hydratation sous chargement constant d'échantillons d'argile FoCa7 compactés a été étudiée par Cui et al. (2002) (Figure 1.22). Le compactage influence la réponse de l'échantillon à l'hydratation, induisant deux types principaux de comportement : pour la contrainte verticale la plus élevée ($\sigma_v = 22{,}24$ MPa), le volume de l'échantillon augmente et semble se stabiliser après 120 heures ; pour la contrainte verticale la plus faible ($\sigma_v = 10{,}20$ MPa) , le volume diminue en début d'hydratation, jusqu'à atteindre une valeur minimale après 80 heures, puis augmente jusqu'à stabilisation au bout de 180 heures. Cette diminution initiale pourrait être expliquée par l'effondrement des macro-pores dans les échantillons moins compactés lors de l'hydratation sous chargement constant. Ces effondrements sont négligeables lors de l'hydratation des échantillons fortement compactés car le volume total des macro-pores dans ces échantillons a fortement diminué.

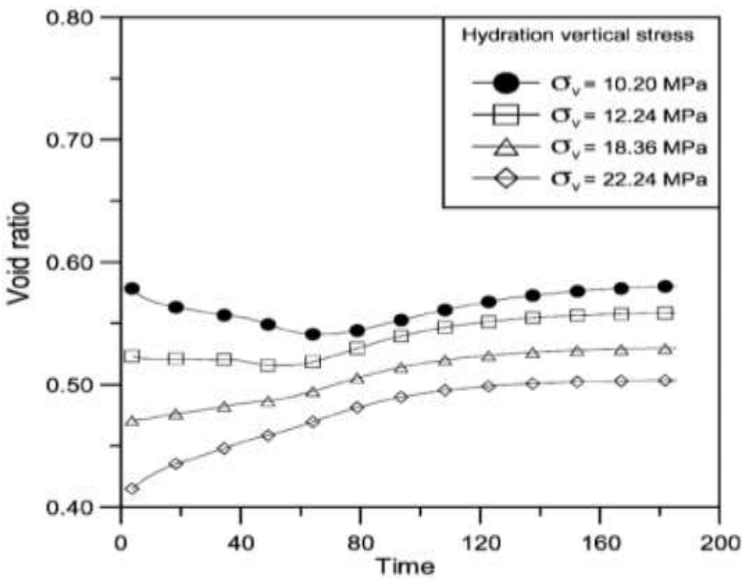


Figure 1.22: Hydratation des échantillons d'argile FoCa sous contrainte constante (Cui et al., 2002).

Cui et al. (2002b) ont également mené ce type d'essai sur un mélange de sable et de bentonite (48% bentonite) compacté. Les résultats montrent que, lorsque l'humidification se fait sous confinement ou volume constant, le gonflement se traduit par une réduction de la macroporosité. L'humidification entraîne une division des agrégats (Saiyouri, 1998) ainsi que leur déformation, entraînant un comblement de la macroporosité qui se ferme progressivement jusqu'à l'obtention d'une structure du sol isotrope à succion nulle. Cuisinier (2002) a obtenu des résultats semblables pour un mélange à 40% de limon et 60% de bentonite, compacté et humidifié sans confinement.

Une analyse a été entreprise par Cuisinier et Laloui (2004) sur un silt compacté pour déterminer les modifications de texture induites par des variations de contrainte et/ou de succion. La liaison entre le comportement de la structure et le comportement hydromécanique a été aussi examinée. Un œdomètre à succion contrôlée, utilisant la surpression d'air, a été développé à cette fin et la porosimétrie au mercure a été employée pour déterminer la structure de l'échantillon. La structure initiale des échantillons est constituée de macropores et de micropores. Il a été montré que l'augmentation de succion produit une diminution forte de la macroporosité et une augmentation de la microporosité. Cependant, quelques macro-pores n'ont pas été significativement affectés par l'augmentation de succion; ce phénomène pourrait être dû à la structure initiale des échantillons. Il apparaît également que le charge-ment en conditions saturées produit une modification importante de la structure : plus la contrainte appliquée est importante, plus la macroporosité diminue. La structure du sol dépend de la contrainte maximale subie par le sol. Enfin, quelques tests ont montré l'influence de la succion, aussi bien que le rôle du degré de saturation, sur le processus de déformation et le comportement mécanique. Les résultats montrent que, dans le cas d'un chargement mécanique en conditions non saturées, les macropores ne sont pas détruits par le chargement mécanique.

L'effet de la non-saturation sur la compressibilité à différents niveaux de saturation a été analysé par Cuisinier (2002) à l'aide d'un oedomètre à succion contrôlée. La caractérisation du comportement hydromécanique d'un matériau gonflant (mélange de bentonite et de limon) a été réalisée dans un intervalle de succion étendu, de 0 à 300 MPa. Deux domaines peuvent être identifiés en fonction de la succion appliquée (Figure 1.23) :

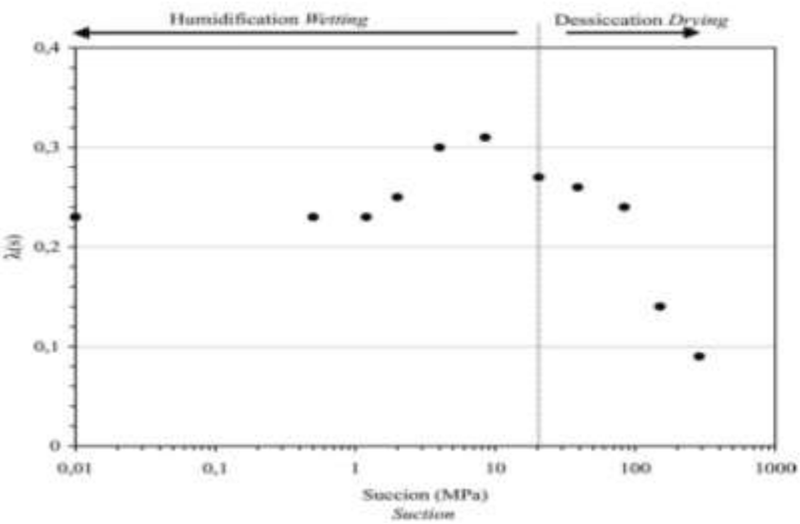


Figure 1.23: Variation de λ(s) avec la succion (Cuisinier, 2002)

- Au-dessous de 4 MPa, les éprouvettes ont une structure interne relativement homogène au début du chargement. Dans ce domaine, la pente de l'indice de compression vierge $\lambda(s)$ est indépendante de la succion mais légèrement inférieure à celle qui a été mesurée dans les essais où la succion imposée était supérieure à 4 MPa.

- Au-dessus d'une succion de 4 MPa, les éprouvettes ont une double structure au début du chargement mécanique. Dans ce domaine, la pente $\lambda(s)$ diminue lorsque la succion est augmentée.

Cependant, selon Nowamooz (2007), les valeurs de $\lambda(s)$ avaient été estimées en considérant la valeur moyenne de $\lambda(s)$ (indice de compression vierge) comme la valeur de $\lambda(s)$ pour les succions entre (0 et 4 MPa) sans considérer l'existence de la courbe du comportement normalement consolidé. Au-dessus de la succion de 4 MPa, la pression de saturation n'a pas été atteinte pour les contraintes appliquées, et donc il y a seulement une pente $\lambda(s)$ qui diminue avec la succion. En considérant l'existence de la courbe du comportement normalement consolidé et de la pression de saturation, $\lambda(s)$ reste constante pour les succions proches de la saturation et ensuite diminue avec l'augmentation de la succion (Figure 1.24) comme dans la majorité des études existantes (Alonso et al., 1990). Ceci montre que la contrainte n'a pas d'influence sur la compressibilité de l'argile non saturée. La pression de gonflement est prépondérante par rapport à l'état de contrainte aux faibles profondeurs de sol.

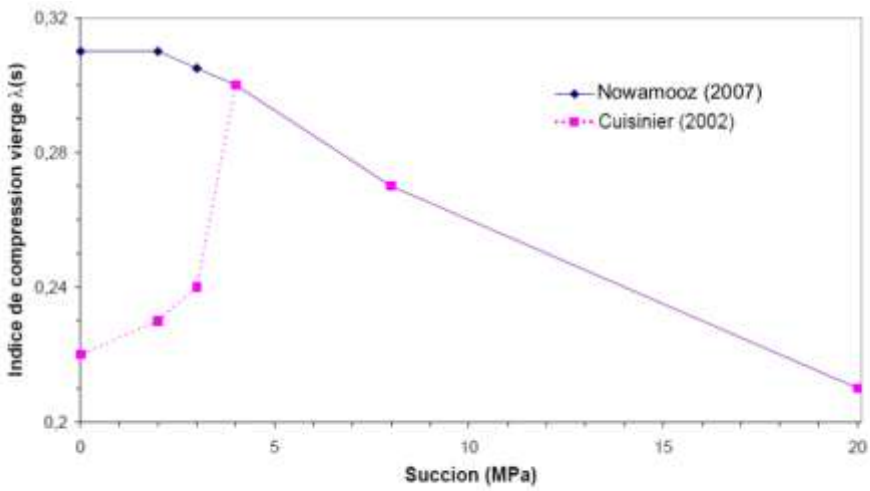


Figure 1.24: Variation de $\lambda(s)$ avec la succion imposée (Nowamooz, 2007).

Des observations similaires ont été faites par Tovey et al. (1973); d'après Delage et Graham, 1995) sur des argiles naturelles d'Israël moyennement gonflantes. Ceux-ci ont observé

notamment une réorganisation interne des particules lors de l'hydratation sous confinement. Par ailleurs, Camara (1982), Tessier (1984), Wilding & Tessier (1988) et Saiyouri et al.(1998), ont remarqué que, suite à l'humidification, le gonflement pouvait provoquer un microcisaillement responsable d'une réorientation des particules argileuses.

1.3.4. Teneur et potentiel de l'eau

La quantité d'eau contenue dans une unité de masse ou de volume ainsi que son potentiel (énergie) sont des facteurs importants influençant le développement des plantes et les propriétés physiques du sol. De nombreuses autres propriétés des sols dépendent fortement de la teneur en eau telles que les propriétés mécaniques (consistance, résistance, perméabilité, etc.).

Dans les sols argileux, le gonflement et le retrait, induits par l'addition ou l'extraction d'eau, respectivement, induisent entre autres des changements de la porosité, de la densité et de la distribution et dimension des pores. La teneur en eau régit également les échanges d'air ou de gaz du sol, de ce fait affectant la respiration des racines, l'activité des micro-organismes, et l'état chimique du sol (par exemple, le potentiel d'oxydation/réduction).

L'état physico-chimique de l'eau du sol est caractérisé en termes de son énergie libre par unité de masse, appelée le potentiel (faisant référence «à l'énergie potentielle» de l'eau dans le sol). Des diverses composantes de ce potentiel, le potentiel matriciel traduit la ténacité avec laquelle l'eau est tenue par la matrice de sol.

L'humidité et le potentiel matriciel sont reliés l'un à l'autre, et la représentation graphique de cette relation est appelée courbe caractéristique de l'humidité du sol. La relation n'est pas unique, cependant, elle est affectée par le taux de variation de l'humidité du sol et est sensible aux changements de volume et de structure du sol. Les deux, potentiel matriciel et humidité, varient largement dans l'espace et dans le temps dès lors que le sol est mouillé par la pluie, drainé par gravité, et séché par évaporation et extraction des racines, etc.

La plus petite humidité que l'on rencontre dans la nature est l'air sec. L'autre extrême, le plus humide, correspond à la saturation, c'est-à-dire lorsque les pores sont saturés d'eau. Pour les matériaux non gonflants tels que les sables, la saturation est facile à définir. Ce n'est pas le cas des matériaux gonflants qui peuvent poursuivre leur imbibition et gonfler même après que les pores soient saturés d'eau. La fraction d'eau contenue dans le sol peut être exprimée en

termes de masse relative ou de volume relatif. La teneur en eau w est une valeur adimensionnelle, définie comme le ratio de la masse d'eau M_w sur la masse de solide (sec) M_s :

$$\omega = \frac{M_w}{M_s} \tag{1.3}$$

En terme volumique :

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} = \frac{V_w}{V_s + V_w + V_a} \tag{1.4}$$

Avec : V_t est le volume total de l'échantillon de sol, V_s est le volume de la composante solide, V_w est le volume de l'eau, $V_a$est le volume de l'air.

Le lien entre ces deux variables est le suivant :

$$\theta = w\left(\frac{\rho_d}{\rho_w}\right) = w\gamma_d \tag{1.5}$$

Avec : γ_d la densité sèche.

L'expression s'applique aisément pour les matériaux non gonflants puisque le volume total est constant quelle que soit l'humidité. Cela n'est malheureusement pas le cas, dans le cas des matériaux gonflants, puisque le volume varie en fonction du degré d'humidité.

La notion de potentiel hydrique du sol est une manière de mesurer l'énergie potentielle de l'eau. Elle exprime l'énergie potentielle de l'eau du sol par rapport à celle de l'eau dans un état de référence. L'état de référence suppose généralement un hypothétique réservoir d'eau pure, à la pression atmosphérique, à la même température que celle de l'eau du sol (ou à toute autre température), et à une altitude constante.

Le concept de potentiel a été appliqué la première fois à l'eau dans le sol par Buckingham (1907). Gardner (1920) a montré que ce potentiel dépendait de la teneur en eau. Richards (1931) a développé le tensiomètre pour le mesurer in-situ. Le concept de potentiel hydrique du sol est d'une importance fondamentale. Ce concept remplace la catégorisation qui prévalait au début des développements de la physique des sols et qui visait à reconnaître et à classifier les différentes formes de l'eau du sol, par exemple, « l'eau gravitaire », « l'eau capillaire », « l'eau hygroscopique ». Le fait est que toutes les eaux contenues dans le sol, sont affectées par le champ gravitationnel, elles sont considérées comme « gravitationnelles ».

Sous une pression hydrostatique supérieure à la pression atmosphérique, le potentiel de l'eau du sol (en supposant qu'il n'y a pas d'effets osmotiques) est plus élevé que celui de l'état de référence et il est donc considéré comme positif. Par contre, l'eau dans un sol non saturé est contrainte par les forces de capillarité et d'adsorption. Donc sa pression hydrostatique équivalente est inférieure à celle de l'état de référence, d'où un potentiel énergétique négatif.

D'après la définition ou la terminologie de l'ISSS (International Soil Science Society), le potentiel total de l'eau dans le sol est « la quantité de travail par unité de volume d'eau pure, nécessaire pour transporter de façon réversible, isotherme, à altitude constante et à la pression atmosphérique, une quantité infinitésimale d'eau depuis un état d'eau pure loin du sol, à celui d'eau interstitielle dans le sol non saturé ».

Cette définition, basée sur l'énergie libre de Gibbs (Calvet, 2003), fournit beaucoup plus un concept qu'un moyen pratique pour son évaluation. Une hypothèse de travail communément adoptée est de considérer le potentiel de l'eau comme étant égal à la contribution additive de différents facteurs :

$$\emptyset_t = \emptyset_g + \emptyset_p + \emptyset_o + \cdots \quad (1.6)$$

Avec : $\emptyset_t$(potentiel total), $\emptyset_g$ (potentiel gravitationnel), $\emptyset_p$ (potentiel matriciel), $\emptyset_o$ (potentiel osmotique).

L'expression est « ouverte » dans le sens où d'autres contributions sont théoriquement possibles au vue des mécanismes physico-chimiques régnant dans le système eau+sol.

Par définition, le potentiel gravitationnel par unité de masse est :

$$\emptyset_{g,m} = g \times z \quad (1.7)$$

ou par unité de volume :

$$\emptyset_{g,v} = \rho_w \times g \times z \quad (1.8)$$

Avec : z (élévation), g (gravité), ρ_w(masse volumique de l'eau).

Le potentiel de pression ou matricielle est la pression hydrostatique P à laquelle est soumise l'eau. Le potentiel matriciel par unité de volume $\emptyset_{p,s}$ est donc :

$$\emptyset_{p,s} = P \quad (1.9)$$

Le potentiel de pression d'un sol humide fut dénommé par les physiciens des sols, potentiel de capillarité pour être renommé actuellement potentiel matriciel. Il est la conséquence des interactions entre les forces capillaires et adsorbantes régnant entre l'eau est la matrice solide. Les terminologies suivantes : potentiel matriciel, succion matriciel et succion sol-eau sont généralement utilisées pour décrire la même variable.

La définition de la succion est très précise, et selon l'ISSS, la succion est définie comme la mesure de la pression négative.

1.4. Conductivité hydraulique

La plupart des processus de transfert d'eau dans les sols se déroulent dans des conditions caractérisées par une teneur en eau inférieure à la saturation. L'écoulement de l'eau en milieu non saturé constitue un phénomène très complexe du fait de la variabilité dans le temps et dans l'espace du taux de saturation du sol. En conditions saturées, le potentiel de succion matricielle est nul et la teneur en eau est maximale. La conductivité hydraulique est alors constante à sa valeur maximale : la conductivité hydraulique à saturation.

En conditions non saturées, la teneur en eau diminue à mesure que l'on s'éloigne de la saturation. Par l'augmentation de la tortuosité et la diminution des vitesses, la conductivité hydraulique est diminuée rapidement.

1.4.1. Conductivité hydraulique saturée

La conductivité hydraulique saturée (k_{sat}) décrit la capacité d'un sol saturé à conduire l'eau libre et est l'une des propriétés des sols les plus importantes à déterminer lors de la conception des barrières passives. Ce paramètre est essentiel à la compréhension et au calcul des conditions d'écoulement, de consolidation et de stabilité (Sivapullaiah et al., 2000 ; Bussière, 2007). De plus, dans le dimensionnement des barrières imperméables de sol-bentonite, c'est la conductivité hydraulique saturée qui dicte l'épaisseur de matériaux à employer (Boulange, 2015).

Dans la plupart des sols saturés, l'écoulement à travers les espaces poreux peut être considéré comme laminaire (c'est-à-dire non turbulent), mais coulant d'une manière « rationalisée » régulière (Sarsby, 2013). Basé sur des données obtenues à partir des essais en laboratoire, Darcy a proposé une équation linéaire pour l'écoulement de l'eau à travers un milieu poreux

(écoulement laminaire). Cette équation indique que la vitesse de flux υ à travers une unité de surface d'un sol est proportionnelle au gradient hydraulique (Éq. 1.10):

$$V = \frac{Q}{t} = A.\upsilon = A\ k.i \tag{1.10}$$

Où, V est le volume d'eau traversant l'unité d'air normal à la direction de l'écoulement pendant l'unité du temps $[\mathrm{m^3/sec}]$ (flux) ; Q est le débit sortant ou entrant $[\mathrm{m^3/s}]$; υ est la vitesse superficielle de l'écoulement ; k est la conductivité hydraulique $[\mathrm{m/s}]$; i représente le gradient hydraulique imposé entre deux points [sans dimension]: $i = \Delta\mathrm{h/L}$; Où, $\Delta\mathrm{h}$ est la différence de charge hydrostatique entre l'entrée et la sortie de l'échantillon ; A : section de l'éprouvette $[\mathrm{m^2}]$; L : hauteur de l'éprouvette $[\mathrm{m}]$.

La validité de la loi de Darcy a été également vérifiée pour les argiles compactées, à partir des essais de perméabilité, étude réalisée dans une cellule triaxiale par Tavenas et al. (1983). Low (1961) a obtenu une relation linéaire pour les montmorillonites sodiques utilisées dans leurs études de perméabilité. Kaoser et al (2006) montrés que la conductivité hydraulique finale des mélanges 90% sable - 10%bentonite a été constant ($\approx 10^{-9}$ m/s) à mesure que le gradient hydraulique appliqué sur les échantillons augmente de 70 à 163. Ces résultats correspondent aux résultats de Mollins et al. (1996). Gueddouda et al. (2016) ont montré que la conductivité hydraulique d'un mélange de sable-bentonite était presque constante pour des gradients hydrauliques compris entre 57 et 214 (Figure 1.25).

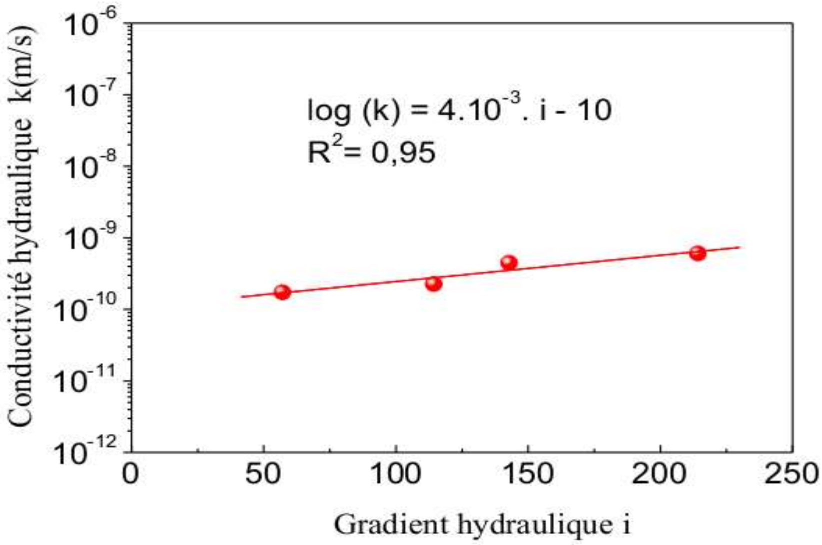


Figure 1.25 : Variation de la conductivité hydraulique en régime permanent en fonction du gradient hydraulique (σ'_3 = 400 kPa) (Gueddouda et al., 2016).

La conductivité hydraulique saturée est obtenue à partir d'essais de perméabilité réalisés en laboratoire. Les essais de perméabilité sur les mélanges sol sableux-bentonite peuvent être réalisés en perméamètre à paroi flexible (Wong et Haug, 1991 ; Sällfors et Öberg-Högsta, 2002 ; Gudoudda et al., 2016 ; Demdoum et al., 2017), en perméamètre à paroi rigide (Renken, 2006 ; Chalermyanont et Arrykul, 2005 ; Tripathi et Viswanadham, 2012 ; Demdoum et al., 2017) et en cellule oedométrique (Kenney et al., 1992; Sivapullaiah et al., 2000; Tripathi et Viswanadham, 2012 ; Gueddouda et al., 2010 ; Demdoum et al., 2017); se référer aux normes (ASTM) pour la réalisation d'essais de perméabilité en perméamètre à paroi flexible et rigide. En cellule oedométrique, la conductivité hydraulique saturée peut soit être déduite indirecte-ment des résultats d'essais de consolidation, soit être mesurée par un essai de per-méabilité à charge variable dans la cellule de consolidation (Chapuis, 2002).

Le choix de la méthode de mesure doit permettre une bonne représentation des conditions de terrain. Il est conseillé d'utiliser une pression de confinement verticale représentative des conditions de terrain de manière à laisser la bentonite gonfler telle qu'elle soit observée in situ (Chapuis, 1990).

Les tableaux (1.3 et 1.4) présentent une synthèse des valeurs de conductivité hydraulique saturée mesurées en laboratoire pour des mélanges sable-bentonite et limon-bentonite à différentes teneurs en bentonite. Dans le cas des sables propres bien étalés (SW), les conductivités hydrauliques saturées retrouvées dans la littérature varient typiquement de $10^{-10}m/s$ à $10^{-9}m/s$ pour des teneurs en bentonite entre 4 et 13% (Sällfors et Öberg-Högsta, 2002).

Tableau1:3 :Valeurs de conductivité hydraulique saturée pour des mélanges limon-bentonite.

Référence	Type de Perméa-mètre*	USCS	% Bentonite	k_{sat} (m/s)
Sivapullaiah et al. (2000)	CO	ML	10-80	$3{,}0x10^{-12}$ $à$ $6{,}0\ x10^{-8}$
Fall et al. (2009)	PF	ML	2-8	$1{,}0x10^{-10}$ $à$ $4{,}8\ x10^{-10}$
Aubertin et al. (1999); (Bussière,1999)	PF	ML	8	$1{,}0x10^{-10}$ $à$ $1{,}0\ x10^{-7}$
Heineck et al. (2010)	PF	ML^{cv}	3-18	$1{,}1x10^{-7}$ $à$ $4{,}3\ x10^{-7}$
Mishra et al. (2008)	CO	ML	20	$3{,}0x10^{-11}$ $à$ $1{,}0\ x10^{-9}$
Sobti et Singh (2017)	CO	ML^{cv}	0 à 15	$8{,}0x10^{-11}$ $à$ $4{,}0\ x10^{-5}$
Sobti et Singh (2017)	CO	ML	0 à 20	$7{,}0x10^{-11}$ $à$ $1{,}0\ x10^{-7}$
* : Paroi flexible (PF) ; Paroi Rigide (PR) ; Cellule Oedométrique (CO) ; n.d: Donnée non disponible.				

Certaines valeurs inférieures à 10^{-8}m/s ont été observées à faible teneur en bentonite. Pour les sables uniformes ou serrés (SP), les valeurs de k_{sat} sont habituellement situées entre 10^{-11}m/s et 10^{-8}m/s pour des teneurs en bentonite entre 4 et 33 %. Les conductivités hydrauliques saturées sont plutôt de l'ordre de 10^{-12}m/s entre 50 et 80% bentonite pour ces matériaux.

Tableau 1.4 : Valeurs de conductivité hydraulique saturée pour des mélanges sable-bentonite (L'écoulement par l'eau).

Référence	**Type de Perméa -mètre***	**USCS**	**% Bentonite**	k_{sat} (m/s)
Chapuis (1990)	PF/PR	SW/SP/SM	2 à 33,3	$1{,}2x10^{-10}$ à $1{,}4\ x10^{-6}$
Wong et Haug (1991)	PF/PR	SP	4.5 à 25	$8{,}6x10^{-12}$ à $3{,}0\ x10^{-10}$
Kenney et al. (1992)	CO	SP	4 à 12	$6{,}1x10^{-11}$ à $1{,}2\ x10^{-9}$
Gleason et al. (1997)	PR	SW/SP	5 à 10	$7{,}0x10^{-11}$ à $2{,}0\ x10^{-10}$
Sivapullaiah et al. (2000)	CO	SP	10 à 80	$1{,}0x10^{-12}$ à $9{,}5\ x10^{-12}$
Tay et al. (2001)	PF	SW	10 à 20	$3{,}0x10^{-12}$ à $-5{,}0\ x10^{-12}$
Sällfors et Öberg-Högsta (2002)	PF	SW	4 à 13	$2{,}0x10^{-10}$ à $5{,}0\ x10^{-8}$
Chalermyanont et Arrykul (2005)	PR	SW/SP	3 à 9	$4{,}0x10^{-11}$ à $5{,}0\ x10^{-10}$
Renken (2006)	PR	SM	5 à 8	$3{,}2x10^{-12}$ à $3{,}1\ x10^{-11}$
Kouloughli et Bencheikh (2007)	CO	SW	3 à 22	$1{,}0x10^{-11}$ à $7{,}0\ x10^{-7}$
Imaizumi et al. (2009)	PF	SW	5 à 33	$1{,}0x10^{-8}$ à $3{,}0\ x10^{-9}$
Heineck et al. (2010)	PF	SP	9 à 18	$5{,}2x10^{-10}$ à $1{,}5\ x10^{-8}$
Bezzar et al. (2010)	PR	n.d	0 à 10	$6{,}9x10^{-11}$ à $9{,}0\ x10^{-4}$
Mishra et al. (2011)	CO	n.d	20%	$5{,}3x10^{-11}$
Akgün (2010)	PF	SW	15 à 30	$9{,}8x10^{-12}$ à $9{,}0\ x10^{-10}$
Daffala et al. (2015)	PF/PR	SP	5 à 20	$1{,}44x10^{-11}$ à $5{,}85\ x10^{-8}$
Li et al. (2015)	PR	SP	7.5	$1{,}0x10^{-12}$ à $1{,}0\ x10^{-11}$
Gueddouda et al. (2016)	CO	SP	3 à 15	$4{,}0x10^{-11}$ à $7{,}0\ x10^{-9}$
Sobti et Singh (2017)	CO	SP	0 à 40	$1{,}0x10^{-11}$ à $1{,}0\ x10^{-5}$
Akgüna et Koçkar (2018)	PR	SP	5 à 40	$6{,}0x10^{-12}$ à $4{,}0\ x10^{-9}$
* : Paroi flexible (PF) ; Paroi Rigide (PR) ; Cellule Oedométrique (CO) ; n.d: Donnée non disponible				

Les k_{sat} des sables limoneux (SM) se situent typiquement entre 10^{-11} m/s et $10^{-9}m/s$ pour des teneurs de 3% à 15% de bentonite. Pour les limons (ML), des conductivités hydrauliques saturées de 10^{-11} m/s et $10^{-7}m/s$ sont obtenues pour des teneurs en bentonite inférieures à 20% et de l'ordre de 10^{-10} m/s pour des teneurs en bentonite entre 50% et 80% (Boulange, 2015).

Les valeurs présentées indiquent qu'il est typique d'observer une diminution de la conductivité hydraulique saturée avec une augmentation de la teneur en bentonite. Chen et al. (2011) ont indiqué que l'augmentation de la teneur en bentonite au-delà de 10% ne mène pas à plus grande d'amélioration de l'anti-infiltration et l'effet d'hydrate de la bentonite modifiée la structure minéralogie et forme du mélange à une structure particulière qui est semblable à celle de la bentonite seule.

Daoud (1996) a remarqué que les coefficients de perméabilité obtenus en utilisant un perméamètre à paroi rigide et un perméamètre à paroi flexible sont assez proches pour les échantillons pris du côté sec par rapport à l'optimum Proctor. La différence est plus marquée du côté humide (Figure 1.26). Foreman et Daniel (1986) ont indiqué que le type de perméamètre affectait les valeurs de conductivité hydraulique lorsque les sols étaient imprégnés dans les composés organiques (p. ex. le lixiviat).

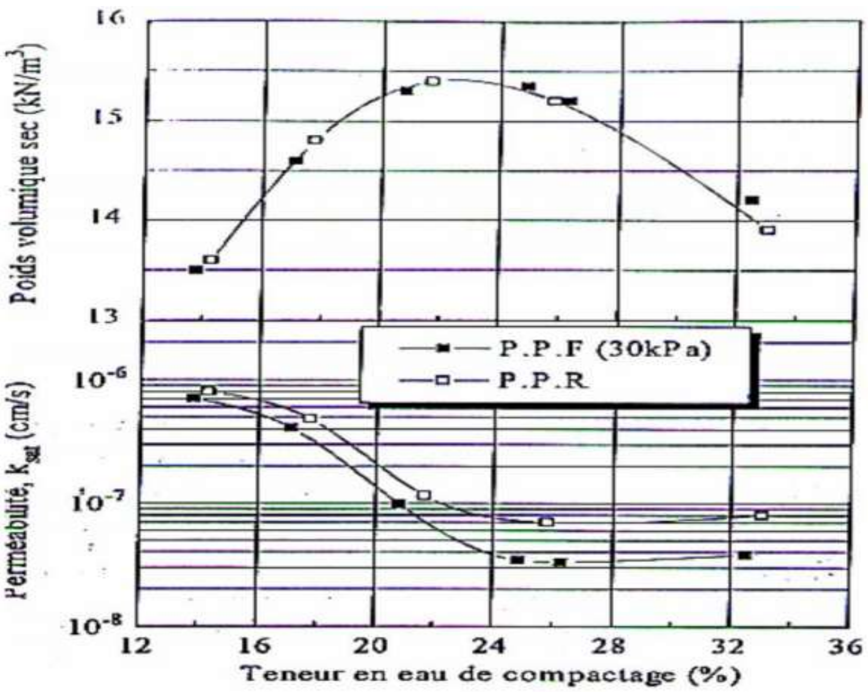


Figure 1.26 : Influence du type de perméamètre sur l'évolution de la perméabilité (perméamètre à paroi rigide « P.P.R » ; perméamètre à paroi flexible « P.P.F ») (Daoud, 1996).

De plus, plusieurs relations ont été proposées pour prédire la conductivité hydraulique de différents sols (Tableau 1.5). La plupart de ces relations sont empiriques et se rapportent à des matériaux grenus uniformes. Cependant, la présence d'une petite quantité de fines (limon et argile) peut modifier la conductivité hydraulique par ordre de grandeur (Sarsbay, 2013).

Tableau 1.5 Les équations empiriques pour la prédiction de la conductivité hydraulique k_{sat}.

Type du sol	Relation
Sable propre (Hazen, 1892)	$k = \mathrm{C}\,(d_{10})^2\ m/s$ d_{10}, la taille de particule de 10% (en mm); C, un facteur variant entre 0,01 (dense) et 0,015 (lâche) environ.
Les sols sableux (équation – Kozeny-Carman-Carmen, 1956)	$k = \mathrm{C}_1 \left(\frac{e^3}{1+e}\right) m/s$ C_1, facteur de l'ordre de 0,001 (sable fin) à 0,1 (sable grossier); e, indice de vides.
Sol général (Taylor, 1966)	$k = d^2 \left(\frac{\gamma_w}{\mu}\right)\left(\frac{e^3}{1+e}\right)\mathrm{C}$ d, taille de particule équivalente; μ, la viscosité du permanent; C, fac-teur tenant compte de la forme de la section transversale, bien que l'écoulement se produise; γ_w, poids unitaire de l'eau.
Sable moyen à fin (Shahabi et al., 1984)	$k = 1.2\ \mathrm{C}^{0.735}\mathrm{d}_{10}^{0.88}\left(\frac{e^3}{1+e}\right)\mathrm{C}$ C, facteur de forme ; d_{10}, 10% des particules les plus fines ; e, indice des vides.
Argile molle remoulée (Carrier et Beckman, 1984)	$k = \left(\frac{1}{1+e}\right)\left(\frac{LI+0.242}{59.21}\right)^{4.29} m/s$ LI, indice de liquidité = $(w - w_P)/(w_L - w_P)$
Sols argileux pour les barrières pas-sives des ISD (Sarsby et Williams, 1995)	$k_{opt} = \frac{40(1+e)100^{\log d_{10}}}{C_u}\left(\frac{d_0}{d_{10}}\right)^2 m/s$ C_u, coefficient d'uniformité ; d_0, taille des particules pour un pourcentage nul sur la courbe de classement ; d_{10}, la taille de particule de 10%; e, indice des vides.
Sables et graviers (Chapuis, 2004)	$k = \frac{1.5\, d_{10}^2\, e^3\,(1+e_{max})}{(1+e)e_{max}^3}$
Pour le sol général (Odong, 2007)	$k = \frac{CF(g)}{\mu}\left(\frac{n-0.13}{(1-n)^{0.33}}\right)^2 d_{10}^2$ n, porosité; CF, un facteur de classification compris entre 0,061 et 0,0107; g, constante gravitationnelle.

1.4.2. Conductivité hydraulique non saturée

Dans le mélange sol sableux-bentonite à l'état non saturé, la distribution d'eau dépend du cation interfoliaire, de la succion du sol et de l'histoire hydraulique du sol (degré de saturation). Généralement, la loi d'écoulement pour un sol saturé, loi de Darcy, a été généralisée dans le sol non saturé de la manière suivante (Fredlund, 1993) (Éq. 1.11) :

$$V = -k_w(\psi).\nabla H \tag{1.11}$$

Où, q est le débit spécifique d'eau; $k_w(\psi)$: conductivité hydraulique non saturée ;

$$\nabla H = (\partial\psi\ /\ \partial x) + (\partial\psi\ /\ \partial y). \tag{1.12}$$

$(\partial\psi\ /\ \partial z)$: le gradient hydraulique (en fonction de potentiel d'eau total : $\psi_m + \psi_z$) dans toute direction.

Cependant, la relation de la conductivité hydraulique à la teneur en eau volumétrique K (θ) ou au degré de saturation K (S) est affectée par l'hystérésis dans une moindre mesure que la fonction K (ψ). La loi de Darcy pour les sols non saturés peut donc être écrite (Éq. 1:13 : équation de Richards):

$$q = -k_w(\theta).\nabla H \tag{1.13}$$

Pour prendre en compte les processus de flux transitoires, nous introduisons le principe de continuité (Éq. 1.14) :

$$\partial\theta/\delta t = -\nabla q = -\nabla[k_w\ (\theta).\nabla H] \tag{1.14}$$

En rappelant que la charge hydraulique est, en général, la somme de la pression en tête (ou de son négatif, la succion en tète ψ) et le gradient gravitationnel (ou élévation z), nous pouvons écrire (Éq. 1.15):

$$\partial\theta/\delta t = -\nabla[k_w\ (\psi).\nabla(\psi - z)] \tag{1.15}$$

Pour un écoulement horizontal, ∇_z est égal à zéro, on peut réécrire comme suit (Éq. 1.16):

$$\frac{\partial\theta}{\delta t} = -\nabla[k_w\ (\psi).\nabla\psi] + \frac{\partial k_w}{\delta z} \tag{1.16}$$

Les processus peuvent se produire dans quel ∇z (le gradient de pesanteur) est négligeable comparé aux charges matricielles $\nabla\psi$ inscrits forts de gradient de succion. Dans ces cas-ci (Éq. 1.17):

$$\partial\theta/\delta t = -\nabla[k_w\,(\psi).\nabla\psi] \tag{1.17}$$

Où, dans un système horizontal unidimensionnel (Éq. 1.18),

$$\frac{\partial\theta}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x}\left[k_w\,(\psi).\frac{\delta\psi}{\delta x}\right] = \frac{\delta q}{\delta x} \tag{1.18}$$

Le gradient de succion matricielle $\delta\psi/\delta x$ peut être étendu par la règle de la chaîne (Éq. 1.19):

$$\frac{\delta\psi}{\delta t} = \frac{\delta\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\delta x} \rightarrow \frac{\delta\psi}{\delta x} = \frac{1}{C(\theta)}\frac{\partial\theta}{\delta x} \tag{1.19}$$

Où, $C(\theta)$: capacité d'eau spécifique.

La diffusivité hydraulique de sol-eau (D (θ)) est définie comme le rapport de la conductivité hydraulique K sur la capacité de l'eau $C(\theta)$, et puisque les deux sont des fonctions de la teneur en eau du sol, donc D doit être aussi (Éq. 1.20).

$$q = \frac{k(\theta)}{C(\theta)}\frac{\partial\theta}{\delta x} \rightarrow q = -D(\theta)\frac{\partial\theta}{\delta x} \tag{1.20}$$

1.4.3.Modèles de conductivité hydraulique dans les sols non saturés

De nombreuses équations semi-empiriques pour la conductivité hydraulique ont été dérivées en utilisant la courbe de succion matricielle en fonction de la teneur en eau ou la courbe de rétention d'eau $(\psi(\theta))$. Dans les deux cas, la distribution de la taille des pores du sol constitue la base de la prédiction de la conductivité hydraulique. La distribution de la taille des pores a été utilisée dans d'autres disciplines pour donner des estimations fiables des caractéristiques de conductivité hydraulique d'un sol. Puisqu'il est complexe de déterminer la fonction de conductivité hydraulique en laboratoire, elle peut être estimée à partir de méthodes prédictives basées sur l'interprétation de la courbe de rétention d'eau (p. ex. Gardner, 1958 ; Brooks et Corey, 1966 ; Mualem, 1976 ; Fredlund et al., 1994).

La relation $k - \theta$ d'un matériau grenu peut être décrite par des modèles mathématiques pour décrire les variations de la perméabilité dans les sols non saturés. Quelques équations fréquemment utilisées sont reprises dans le tableau 2:6.

Tableau 1:6 :Quelques lois de conductivité hydraulique kw en fonction de la succion ou de la saturation (Cui, 1993 ; Fredlund et al., 1994).

Auteurs	**Modèle**	**Paramètres**
Imray (1954)	$k_w = k_s\left(\frac{S - S_r}{1 - S_r}\right)^3$	k_s: est la perméabilité en état saturé.
Corey (1957)	$k_w = k_s\left(\frac{S - S_r}{1 - S_r}\right)^4$	S_r: degré de saturation résiduelle, S: degré de saturation.
Gardner (1958)	$k_w = \frac{k_s}{1 + (a * s)^b}$	a, b: sont des paramètres du sol, $b = 2\log(\psi_0) + 3;\ a = S_r)$
Scott (1963)	$k_w = k_s[1 - n(1 - S_r)]$	n: est la porosité.
Brooks et Corey (1966)	$k_w = k_{w0} \quad si \quad s \leq s_b$	
	$k_w = k_s\left(\frac{s}{s_b}\right) \quad si \quad s > s_b$ $k_w = k_s\left(\frac{s_b}{s}\right)^{5\lambda} \quad si \quad s \leq s_b$ $Ou: k(\theta) = k_s\theta^{3+\frac{2}{\lambda}}$	s_b, n, sont des paramètres ; s_b: succion de désaturation, $\theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$, θ_r la teneur en eau résiduelle ;θ_s la teneur en eau saturée.
Campbell, Brooks & Corey (1966)	$k(\theta) = k_s\left(\frac{\theta}{\theta_s}\right)^\beta$	θ*: teneur en eau volumique ;* θ_s*: teneur en eau en conditions saturées;* β *:paramètre d'ajustement.*
Brutsaert (1968)	$k_w = k_s\,(S_r)^n$	n: constant
Gardner (1970)	$k(s) = \frac{k_s}{1 + s/s_m}$	s_m succion matricielle pour Laquelle $k = 0.5k_s$
Van Genuchten, (1980)	$k(\theta_r) = k_s S_e{}^{\lambda}\left[1 - (1 - S_e{}^{1/m})^m\right]^2$	θ_r: teneur en eau résiduelle k_s : est la perméabilité en état saturé
Fredlund et al., (1994)	$k_r(\psi) = \frac{\int_{\ln(\psi)}^{b} \frac{\theta(e^v) - \theta(\psi)}{e^v}\theta'(e^v)dy}{\int_{\ln\psi_a}^{b} \frac{\theta(e^v) - \theta_s}{e^v}\theta'(e^v)dy}$	e: indice des vides
λ: Facteur de distribution de la taille des pores, qui est défini comme la pente négative de la courbe du degré de saturation effectif, S_e, par rapport à la succion matricielle $(u_a - u_w)$.		

1.4.4. Facteurs affectant la conductivité hydraulique

Le coefficient de perméabilité d'une barrière passive est affecté par plusieurs facteurs. Les plus importants sont recensés ci-dessous (Madsen et Mitchell, 1989 ; sarsby, 2013) :

- ✓ Distribution granulométrique (en particulier la teneur en fines) ;
- ✓ Répartition de la taille des pores / indice de vides ;
- ✓ Degré de saturation ;
- ✓ Pression de confinement ;
- ✓ La nature et la viscosité du fluide interstitiel ;
- ✓ Température.

1.4.4.1. Tissu du sol de base

Lambe (1958) a observé que le tissu joue un rôle dominant dans la conductivité hydraulique des sols compactés. D'Appolonia (1980) a évalué les effets des fines (% < 200μm) sur la perméabilité de sol sableux-bentonite (SB) et il a constaté que pour les fines plastiques et les fines à faible plasticité, la perméabilité diminue à mesure que le pourcentage des fines a augmenté. Les valeurs de perméabilité pour les fines plastiques étaient généralement inférieures à celles des fines à faible plasticité. En outre, Koerner et Daniel (1997) ont montré que les sols avec une granulométrie étalée requièrent une plus faible proportion de bentonite que les sols uniformes pour atteindre une même conductivité hydraulique saturée.

1.4.4.2. Influence des paramètres liés au compactage

Chalermyanoont et Arrykul (2005) ont indiqué que lorsque la teneur en bentonite augmente, les valeurs de densité sèche maximale diminuent et la teneur en eau optimale augmente. Des observations similaires sur déférente teneur en bentonite ont été trouvées par Kenney et al. (1992) ; Akgün et al. (2006) ; Kouloughli, (2007) et Gueddouda et al. (2008).

Globalement, l'augmentation de la teneur en bentonite et de la densité sèche conduit à la diminution significative de la conductivité hydraulique (Dixon et al., 1999 ; Komine, 2004). Par exemple, dans l'étude de Cho et al. (2000), pour une bentonite de densité sèche 1,80 g/m^3, la conductivité hydraulique chute de trois ordres de grandeur lorsque la proportion de sable passe de 90 à 0% (bentonite seule) (Figure 1.27-a). Dans cette étude, la bentonite seule a une conductivité hydraulique de l'ordre de 2×10^{-14}m/s. La dépendance de la conductivité

hydraulique à la densité sèche est illustrée à la figure (1.27-b) pour la même étude : elle chute de deux ordres de grandeur lorsque la densité sèche augmente de 1,4 Mg/m^3 à 1,8 Mg/m^3. La diminution de la conductivité hydraulique avec l'augmentation de la proportion de bentonite ou de la densité sèche est attribuée à l'influence croissante du gonflement, qui induit une réduction de la surface disponible pour l'écoulement.

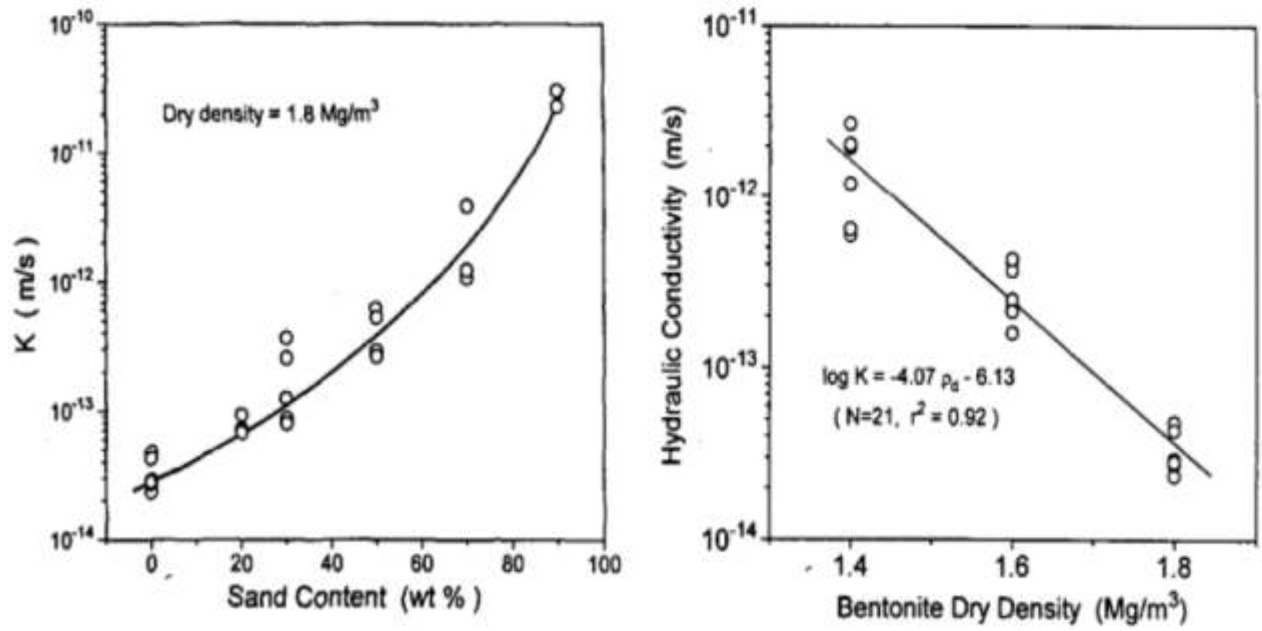


Figure 1.27 : (a) Conductivité hydraulique en fonction de la proportion de sable ; (b) Conductivité hydraulique en fonction de la densité sèche de la bentonite (Cho et al., 2000).

Mitchell et al. (1965) ont montré qu'un sol compacté statiquement présente une structure plus dispersée que pour un compactage par pétrissage. De plus, l'augmentation de l'effort de compactage conduit à l'augmentation du degré de parallélisme des particules de sol (Figure 1.28). La méthode de compactage statique est conçue par Ladd (1978) pour réduire la ségrégation des grains du sol et obtenir des échantillons de densité relativement uniforme.

De manière générale, la structure des échantillons du sol compacté statiquement simule la structure du sol produite sur le terrain (Lade, 2016). En général, la conductivité hydraulique d'un échantillon compacté avec une énergie constante diminue à mesure que la teneur en eau augmente, et ce, jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur minimale à côté humide de l'optimum (Figure 1.28) (Holtz et Kovacs, 1991).

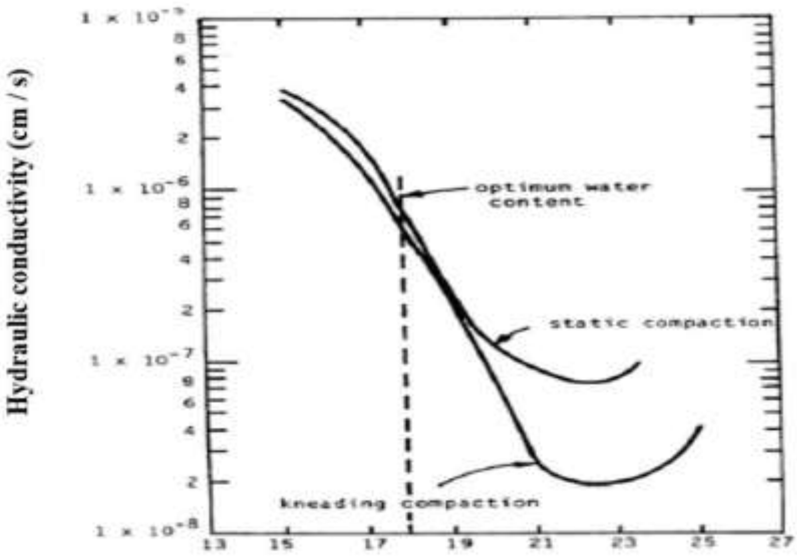


Figure 1.28 : Effet de la méthode de compactage sur la conductivité hydraulique (Mitchell et al., 1965).

1.4.4.3. Influence du degré de saturation

L'état de saturation est également une variable importante affectant la perméabilité du sol. Selon les résultats d'une multitude d'essais de compactage, la plupart des sols et des mélanges sol sableux-bentonite atteignent leur densité sèche optimale à un degré de saturation entre 70 et 90 % (Chapuis, 2002). Dans le cas du sol partiellement saturé, la conductivité hydraulique obtenue à partir de la succion matricielle par rapport au degré de saturation, a été proposée par Burdine (1953) et Brooks et Cory (1964).

La courbe de succion matricielle en fonction du degré de saturation présente une hystérésis. De plus, la structure du sol est supposée être incompressible. Ainsi, l'effet de la variation de l'indice des vides sur la conductivité hydraulique est faible par rapport à l'effet de la saturation. De plus, l'effet de la contrainte sur la saturation est également secondaire par rapport à l'effet de la succion (Fredlund et Rahardjo, 1993 ; Lu et Likos, 2004 ; Masrouri et al., 2008). Un changement dans la succion matricielle peut produire un changement plus important du degré de saturation qui peut être produit une variation de la conductivité hydraulique et la contrainte effective. Manca (2015) a analysé la conductivité hydraulique non saturée (lors de la variation de rétention d'eau) sur le mélange 80% sable - 20% bentonite par la méthode de profils instantanés. Les résultats montrent que la conductivité hydraulique non saturée de ce mélange est très sensible aux changements de degré de saturation et de densité sèche maximale (Figure 1.29). À degré de saturation résiduelle (S_r =

0,37 pour $\gamma_d = 1{,}50\ Mg/m^3$ et $S_r = 0{,}52$ pour $\gamma_d = 1{,}79\ Mg/m^3$), la conductivité hydraulique devient très faible, car l'eau occupe les plus petits pores de la bentonite (pores intraparticules), où les succions sont les plus grandes.

En effet, la conductivité hydraulique non saturée est augmentée à mesure que le degré de saturation augmente et il diminue lorsque la densité sèche diminue. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Zhang et al. (2013), qui a montré que la conductivité hydraulique non saturée des mélanges sable-bentonite augmente avec la teneur en eau augmente. En plus, les courbes montrent également une hystérésis dans les deux plans, de la conductivité hydraulique par rapport au degré de saturation et de la conductivité hydraulique par rapport à la succion.

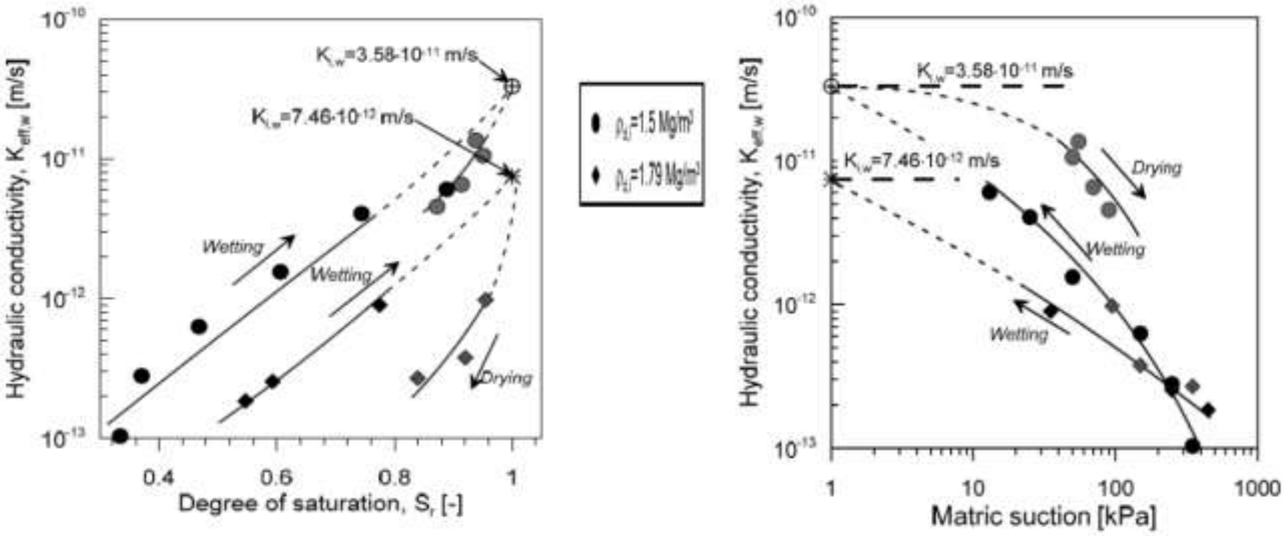


Figure 1.29 : Conductivité hydraulique non saturée du mélange 80% sable-20% bentonite compacté à deux différentes densités sèches (Manca, 2015).

Guddouda et al. (2016) ont mesuré la conductivité hydraulique non saturée du mélange 85%sable-15% bentonite en fonction du degré de saturation à l'aide d'une technique de vapeur équivalant (VET).

Les auteurs constatent que la conductivité hydraulique non saturée augmente avec le degré de saturation et diminue avec la succion, sa valeur était d'environ 2 x 10^{-18}m/s, pendant une période de 90 jours (Figure 1.30). Ces résultats sont globalement en accord avec ceux de nombreux chercheurs par différentes méthodes (Fleureau et al., 1993 ; Cui et al., 2002, 2008 ; Taïbi et al., 2009).

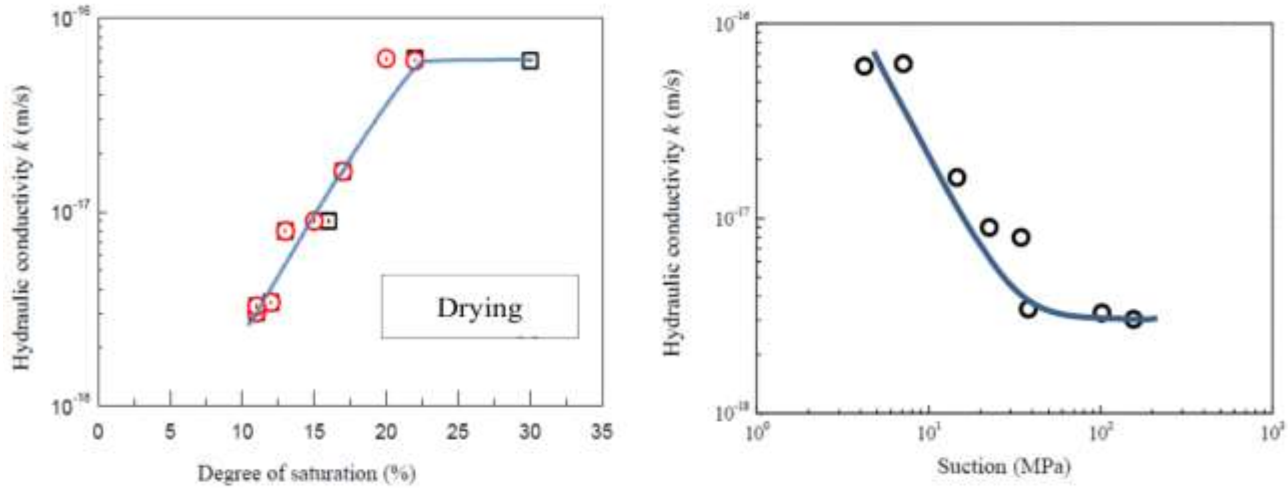


Figure 1.30 : Conductivité hydraulique non saturée du mélange 85% sable-15% bentonite compacté (Guddouda et al., 2016).

1.4.4.4. Influence de l'indice des vides

L'indice de vide (e) est défini comme le rapport entre le volume de vides et le volume de solides (Demers, 2008). La densité et l'indice de vide sont inversement liés. La perméabilité diminue à mesure que la densité augmente ou que l'indice de vide diminue. Il a été démontré par plusieurs auteurs que, pour une teneur en bentonite donnée, il existe une relation où le log (k_{sat}) diminue linéairement avec l'indice des vides des mélanges sable-bentonite (Sivapullaiah et al., 2000, Boulanger, 2015). Cette relation est valable pour toutes les contraintes de confinement testées.

Un mélange sol sableux-bentonite idéal contient suffisamment de la bentonite pour qu'une fois hydratée, la bentonite occupe tout l'espace des pores et en contrôle les propriétés hydrogéologiques (Kenney et al., 1992). Dans un tel cas, la conductivité hydraulique saturée globale du milieu tend à rejoindre celle de la bentonite. La capacité de la bentonite à occuper les pores du matériau de base est fonction de l'indice des vides du matériau de base et de la capacité de gonflement de la bentonite

(Boulanger, 2015). Kenney et al. (1992) ont indiqué que la conductivité hydraulique saturée de la bentonite est strictement fonction de son indice des vides. Ainsi, l'indice des vides de la bentonite dans un mélange sable-bentonite est un des facteurs les plus importants contrôlant la conductivité hydraulique saturée.

1.4.4.5. Influence de la température

L'une des principales caractéristiques des ISD classe II est la génération de chaleur dans les déchets, qui est due à des réactions exothermiques aérobies et anaérobies (liée à la consommation d'oxygène). Cette production de chaleur et son transport dans les déchets produisent un champ de température compris entre 30°C et 60°C. Cependant, la température à la surface de la couverture reste proche de la température de l'environnement (Sethi et Molfetta, 2007). Yesiller et al. (2008) ont déterminé les variations de température de couverture pour quatre décharges de déchets solides municipaux différents et ont déclaré que la température moyenne augmentait généralement de 2°C par mètre de profondeur.

Des variations modérées de température (de moins de 100°C) influent significativement sur le comportement de la bentonite, en particulier sur sa capacité de rétention d'eau, sa pression de gonflement, et sa conductivité hydraulique. La conductivité hydraulique de la bentonite, mesurée à chaud, augmente avec la température (Figure 1.31): selon Cho et al. (1999), la diminution de la viscosité de l'eau interstitielle contribue à cette augmentation significative (par un facteur 6).

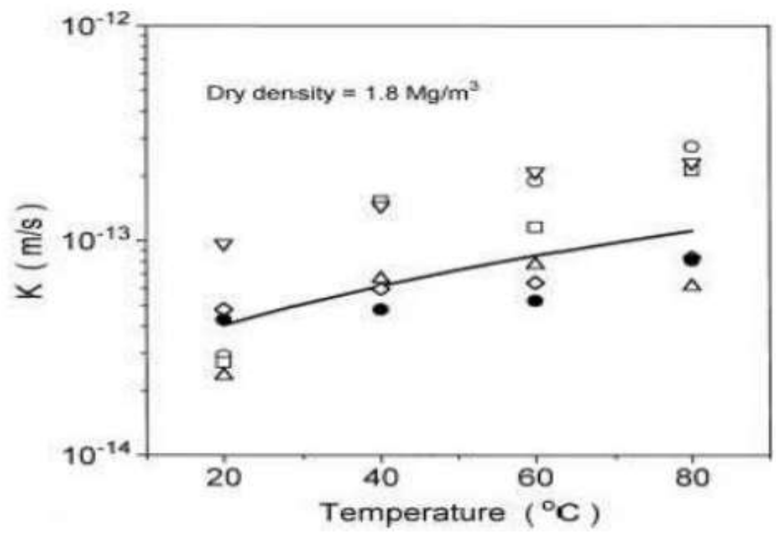


Figure 1.31 : Conductivité hydraulique d'une bentonite chinoise compactée à une densité sèche de 1,8Mg/m^3, à différentes températures (Cho et al., 1999).

Zhang et al. (2013) ont montré que l'influence de la température sur la conductivité hydraulique non saturée des mélanges sable-bentonite est plus pertinente en cas des succions faibles et aucun effet clair est détecté en dessous d'un degré de saturation de 74%. La valeur de la conductivité hydraulique est comprise entre $1{,}13\times10^{-14}$ m/s et $1{,}91\times10^{-12}$ m/s pour une teneur en bentonite varie entre 0-50%.

Romero (1999), Romero et al. (2001) ont étudié l'effet de la température sur le comportement hydraulique de l'argile de Boom à l'état non saturé. Les résultats ont montré que l'effet de la température de 22°C et de 80°C était petit à faibles succions et que la courbe de rétention d'eau était insensible à la variation de la température à très hautes succions ($s \geq 50$MPa). Ainsi, la perméabilité à 80°C était plus importante que celle à 20°C à un même indice des vides. De plus, l'effet de la température était plus marqué pour des degrés de saturation plus élevés. Il était négligeable à Sr = 75±5%.

Finalement, le changement de température entre 20°C et 75°C n'affecte pas significativement la succion totale (Arifin et al., 2006 ; Arifin, 2008). À des températures supérieures à 75°C ont eu l'impact le plus évident sur la conductivité hydraulique et la pression de gonflement de toutes les argiles (Pusch, 2015). Pratiquement la dissolution importante de la montmorillonite commence à des températures supérieures à 60°C, mais est supposée être très lente à des températures inférieures à 80°C -90°C.

1.4.4.6. Influence de la composition chimique du fluide interstitiel et du lixiviat

Une connaissance de la chimie de liquide d'écoulement dans les barrières de sol sableux-bentonite est essentielle car la composition de l'eau interstitielle influé sur la libération et le transport des contaminés dangereux (Fernandez et al., 2004). En général, la conductivité hydraulique à l'eau des mélanges sol sableux-bentonite montre des changements négligeables dans le temps (Glatsteina et Francisca, 2014).

Burgos et al. (2008) ont souligné que la conductivité hydraulique a augmenté lorsque la concentration des solutions chimiques a été augmentée pour le mélange sol sableux-bentonite compacté. Une différence de conductivité hydraulique saturée de deux ordres de grandeur est observée entre un essai réalisé avec de 1' eau distillée et d'autre avec une solution saline (solution inorganique) ($NaCl$, KCl et $CaCl_2$ avec une concentration entre 0 et 0,1 mol/1) (pH>8) (Arasan, 2010).

Rao et Mathew (1995) ont constaté qu'en raison de la dispersion et de la défloculation les particules d'argile qui a réagi avec des produits chimiques, les propriétés géotechniques (en particulier, la conductivité hydraulique) de cette argile sont considérablement changées.

Les propriétés du sol peuvent être également affectées par les lixiviats (Ruhl et Daniel, 1997; Shan et Lai, 2002). Evans et Quigley (1992) ont montré que le lixiviat de déchets municipaux solide (DMS) provoque une réduction volumétrique et une diminution de la

conductivité hydraulique des mélanges sable-bentonite. Après la percolation des polluants, ils ont montré des preuves sur les processus d'échange d'ions et altération des forces électrostatiques dans la bentonite (Simons et Reuter, 1985). Francisca et Glatsteina (2010) ont étudié la conductivité hydraulique à long terme d'une argile (kaolinite) compactée polluée au lixiviat (DMS). Ils ont signalé que la conductivité hydraulique n'était pas affectée de façon significative, mais qu'elle diminuait légèrement en raison du colmatage des pores et de la viscosité élevée des solutions. Une tendance similaire a été observée par Tang et al. (2015).

Li et al. (2015) ont étudié la conductivité hydraulique d'un mélange de 7,5% bentonite – 92,5% sable par trois types de liquide différents dans lequel l'eau potable, lixiviat (DMS) et lixiviats industriels (Les perfluorés composés PFC = 0.01 mg/l). La conductivité hydraulique de ce mélange a été presque constante dans les trios cellules d'essais, entre 10^{-12}m/s et 10^{-11}m/s (Figure 1.32-a).

Glatsteinaa et Francisca (2014) ont montré que le comportement hydraulique du mélange 90% limon-10% bentonite compacté peut être modifié par la stimulation des micro-organismes dans les pores liés à l'injection de nutriments (AAS injection) (Figure 1.32-b). Ils ont observé une diminution de la conductivité hydraulique de 3x 10^{-9}m/s à 5x10^{-11}m/s liée aux mécanismes de colmatage biologique des pores. Les résultats obtenus montrent l'utilité du contrôle biologique des sols, où l'impact des micro-organismes est compris en termes d'augmentation ou de diminution de la conductivité hydraulique des mélange sol sableux-bentonite.

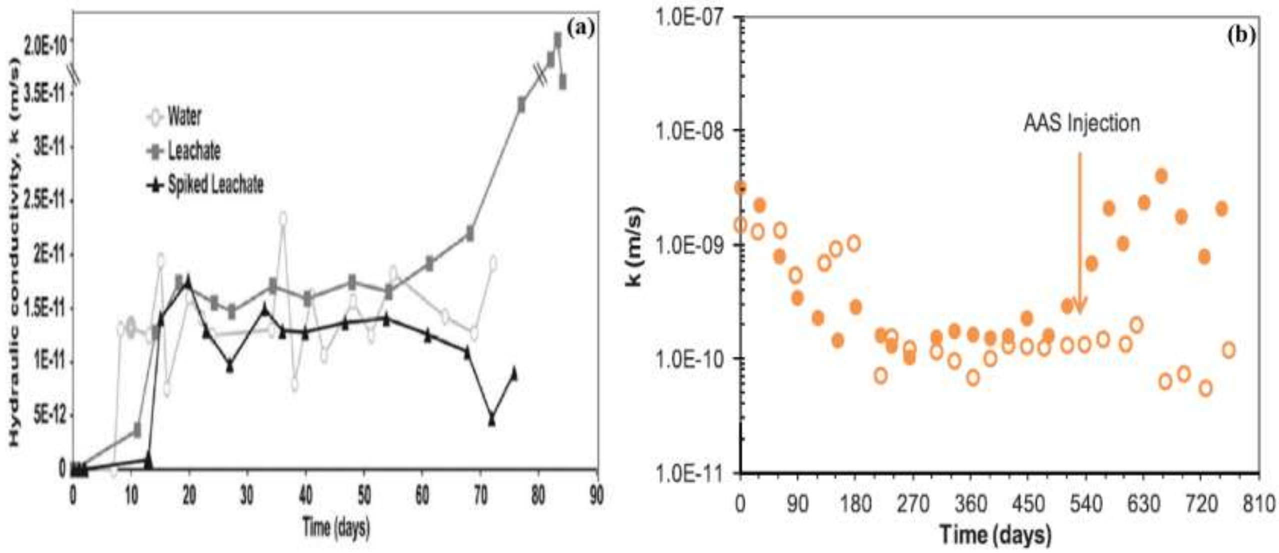


Figure 1.32 : Effet du lixiviat sur la conductivité hydraulique saturée des mélanges : (a) 92,5% sable - 7,5% bentonite (Li et al., 2015) ; (b) 90% limon- 10%bentonite (Glatsteina et al., 2014).

1.5. Conclusion

Ce chapitre présente un ensemble de caractéristique des sols argileux et les phénomènes susceptibles d'intervenir dans leur comportement lorsqu'ils en contact avec de l'eau ou avec un produit chimique.

La première partie a décrit la constitution des minéraux argileux à partir des unités structurales de base : tétraédriqueet octaédrique, ainsi que leurs modes de combinaison. Cette constitution des minéraux confère aux argiles des propriétés physico-chimiques et des interactions interparticulaires complexes, l'origine de fort couplage chimico-hydro-mécanique à l'échelle macroscopique.

La structure des sols argileux à l'échelle microscopique est variée en fonction des modes de combinaison des unités de structure de base. Elle est généralement constituée de deux aspects : (i) la textureliée à l'hétérogénéité, la stratification, la distribution des particules et les fissures ;et (ii) la liaison interparticulaire assurée partoutes les forces électrostatique, électromagnétique, de Van de Waals et de la cimentation. Pour les sols naturels, la structure est développée pendant toute leur vie géologique où pourraient intervenir plusieurs événements. Ces événements géologiques ont été regroupés dans le "cycle géotechnique" par Chandler (2000) pour considérer seulement leurs effets sur les propriétés géotechniques du sol. En raison de la longue durée de développement, la structure des argiles naturelles se diffère nettement de celle des argiles reconstituées.

Aussi, montré qu'il est d'une grande complexité de caractériser le comportement des matériaux faiblement poreux, anisotropes et électrisés mis en contact avec un fluide. La notion de la double couche diffuse nous permet de conclure que le phénomène de gonflement ne peut pas être expliqué dans sa globalité par la notion de la succion totale car, étant donné qu'elle est présente dans n'importe quel milieu poreux, elle n'est pas caractéristique du gonflement des argiles.

Le gonflement des matériaux argileux peut se manifester à deux échelles :

– `a l'´echelle microscopique o`u se créent les forces électrochimiques,
– `a l'´echelle des pores o`u se manifeste la succion totale (osmose et capillarité).

Par ailleurs, les dégradations des caractéristiques mécaniques ne peuvent pas non plus être expliquées par la notion de succion totale, bien que quelques auteurs le prétendent.

Le comportement mécanique des so ls argileux présente une phase d'élasticité dans une zone de petites déformations. Dans ce domaine, la structure des sols naturels est supposée de rester intacte. Le chargement amène le sol à la limite élastique et puis à l'état plastique.

Trois modes de plastification ont été mises en évidence par Leroueil et Vaughan (1990) : compression, cisaillement et gonflement. La compression au-delà de la limite élastique engendrela rupture progressive des pores et la réorientation des particules argileuses. Pour les argiles contenant une grande fraction d'argiles gonflantes, le gonflement en dessousde la limite élastique cause une pente de compression plus faible, et une diminution de la résistance au cisaillement.

Au niveau de la perméabilité, différentes méthodes de mesureont été développées, au laboratoire et in situ. Plusieurs équations ont été proposées pour corréler la perméabilité avec la densité et la minéralogie. En général, la variation de la perméabilité avec l'indice des vides peut être représentée par une fonction de puissance.

A l'état reconstitué, les argiles gonflantes réponse à une variation de la concentration de contaminat organique dans l'eau de pore par une déformation volumique réversible qui consiste à une consolidation ou un gonflement osmotique, gouvernée pratiquement par la double couche diffuse seule. Une augmentation de la salinité engendre des diminutions de la compressibilité et de la capacité de gonflement, mais une augmentation de la perméabilité. Les argiles non-gonflantes reconstituées sont relativement inertes à la variation de la salinité dans l'eau interstitielle, mais sensibles à la variation de pH et de constante diélectrique. Ces effets chimiques sur le comportement volumique de la kaolinite sont irréversibles.

Les effets de la composition chimique de l'eau de pore sur le comportement chemo-hydro-mécanique des argiles intactes sont aussi peu étudiés. Généralement, les argiles raides répondent aux changements de composition chimique de l'eau interstitielle de même manière que les argiles reconstituées, mais à une plus faible magnitude.

Chapitre 2

MOBILITÉ DES HYDROCARBURES DANS LES MATRICES POREUSES DE TYPE SOL

Chapitre 2.

Mobilité des hydrocarbures dans les matrices poreuses de type sol

2.1.Introduction

Le développement industriel et économique ces dernières décennies a accru la consommation d'énergie et en particulier, d'hydrocarbures. De ce fait d'importantes quantités de ces produits sont souvent en mouvement et de nouvelles infrastructures pour leur transport et stockage sont construites chaque année. Cette situation a augmenté les risques de déversements accidentels et la contamination des sols et des aquifères par ces produits. De nombreux travaux ont montré la complexité des phénomènes associés à l'évolution des hydrocarbures dans les milieux poreux saturés ou insaturés, et particulièrement en présence d'eaux souterraines (Sitar et al., 1987, Oudot et al., 1989, Dubas et Das, 1991, Razakarizoa et al., 1992). Un grand nombre de paramètres interviennent simultanément pour déterminer le devenir de ces produits. Dans tous les cas, le risque de contamination des aquifères est très significatif et la zone polluée peut être étendue par les mouvements de l'eau (infiltration, variation du niveau de la nappe). En effet, les hydrocarbures sont en majorité moins denses que l'eau. Ils se trouvent donc principalement à la surface des nappes souterraines. Toute variation du niveau de cette surface entraînera l'étalement de ces hydrocarbures. Suite à un déversement accidentel, les hydrocarbures sont partiellement dissous dans l'eau pour constituer une phase mobile qui peut saturer les pores du sol. Ils peuvent être retenus par les forces d'adsorption, d'absorption ou de capillarité à la surface des particules ou encore volatilisés pour constituer une phase gazeuse (Somers, 1974). Les phases adsorbées et dissoutes occupent un grand espace à l'intérieur du sol. Bien qu'elles se retrouvent en quantité moindre que la phase mobile, elles sont plus persistantes dans l'environnement (Razakarizoa et al., 1992).

2.2. Les polluants des sols

Les polluants des sols sont très variés et sont aussi souvent toxiques pour l'homme (Roger et Jacq, 2000). A l'instar des pesticides, des phtalates, de solvants chlorés, de l'azote, de certains éléments traces comme le cuivre, le mercure ou l'argent, les polluants peuvent à la fois être présents naturellement dans les sols ou être le résultat d'activités humaines. Les hydrocarbures constituent la classe de polluants qui nous intéressent dans le cadre de cette synthèse. Ils sont en effet la source de nombreuses préoccupations pour les entreprises exerçant dans le secteur pétrolier.

2.2.1. Différentes formes de la pollution

Le sol, l'eau et l'air et de notre environnement sont pollués par les différentes activités humaines. La pollution des sols et leur protection fait l'objet de la part de la société d'une attention moindre que celle portée à la pollution de l'air et de l'eau du fait du caractère invisible de la pollution des sols (Delage et Schrefler, 2005). Dans la plupart des cas, les sources de polluants sont communes pour le sol et l'eau.

D'après BRGM (2000) les polluants de sols sont classés en trois catégories : métalliques, minéraux, etorganiques. Basé sur le guide méthodologique britannique (BSI DD, 1988), Bouazza et Delage (2005) ont rappelé la classification suivante :

2.2.2. Les polluants chimiques solubles :

acides, bases, nitrites (engrais), sulfates, fluorures (industrie chimique et de l'aluminium), chlorures, cyanures (usines à gaz, pétrochimie, traitement de surface, traitements de minerais), détergents et tensio-actifs (nettoyages domestiques et industriels), pesticides, herbicides… ;

2.2.3. Les métaux lourds :

cadmium, manganèse, cobalt, chrome, cuivre, plombe, mercure, nickel et zinc auxquels on associe également l'arsenic. Ils proviennent essentiellement des fuites de centres de stockage de déchet industriels et urbains et de retombées atmosphériques de fumées industrielles et d'incinération des déchets ; le ruissellement et l'infiltration localisée et chronique d'eau de pluie sur un toit de bâtiment en zinc peut aussi être la source d'une telle pollution ;

2.2.4. Les composés hydrocarbonés :

dérivés du pétrole brut et qui comprennent l'ensemble des carburants utilisés dans l'industrie, la production d'énergie et les transports comme l'essence, le kérosène, les gazoles légers et lourds, les huiles...

Par ailleurs, les différentes formes de la pollution d'eau consistent en : la pollution solide (en suspension), la pollution inorganique et la pollution organique (Chebbo, 1992; Chocat, 1997; Dechesne, 2002). Les matières en suspension regroupent toutes les matières insolubles : matières minérales ; matières organiques issues de la décomposition de matières animales et végétales ; les micro-organismes. Les pollutions inorganiques sont principalement les métaux, les nutriments et les sels. Les pollutions organiques sont constituées de l'ensemble des molécules à base de carbone, d'hydrogène, et dans une moindre mesure d'oxygène et d'azote. Elle comprend donc aussi les micro-organismes tels que les virus, les bactéries ou tout autre parasite peuvent parfois représenter un risque de contamination leur transport dans les sols devient important.

2.3. Généralités sur les hydrocarbures

Les hydrocarbures et huiles minérales comprennent de nombreux produits pétroliers (du pétrole brut jusqu'aux produits pétroliers raffinés incluant le kérosène, les essences, les lubrifiants et les huiles moteurs).

Le pétrole brut est issu d'une grande variété de matières organiques issues d'organismes vivants transformées biogéochimiquement sur de très longues périodes et sous différentes conditions géologiques et thermiques. Ainsi, le pétrole brut est principalement composé de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures), mais également de petites quantités de composés hétéroatomiques incluant du soufre, de l'oxygène, de l'azote et des éléments métalliques en traces (Ni, V..). Les produits pétroliers raffinés sont des fractions dérivées du pétrole par distillation. Les produits raffinés finis (essences, gasoils) présentent le plus souvent une empreinte chimique unique caractéristique du pétrole brut d'origine et des process de raffinage (Bocard, 2006).

Les facteurs contrôlant l'empreinte chimique des hydrocarbures pétroliers sont (Wang et Stout, 2007) :

A. **mécanismes primaires (géologie) - pétrole brut** : type de matière organique dans la roche, maturation thermique dans la roche, effets liés à la migration d'éléments, altération au sein du réservoir ;
B. **mécanismes secondaires (raffinage) - produits pétroliers issus du raffinage du pétrole brut** : fractionnement, conversion, ajout de plomb ou d'additifs oxygénés ;
C. **Contrôle tertiaire (mélange et altération) - tous les hydrocarbures** : évaporation, lessivage, biodégradation, photo-oxydation, mélange avec le milieu ; les hydrocarbures les plus légers étant plus affectés que les lourds.

On distingue ainsi plusieurs milliers de molécules dans les hydrocarbures raffinés pétroliers (Bocard, 2006). Les composés constituant les hydrocarbures pétroliers raffinés sont les alcanes et les alcènes (présentant tous deux des chaînes linéaires, ramifiées ou cycliques), les hydrocarbures aromatiques (mono (BTEX) et polycycliques, (HAP)) et les composés polaires hétéro-atomiques contenant des atomes de N, S et O (dénommés résines dans l'industrie pétrolière pour les molécules de petite taille et asphaltènes pour les molécules de grande taille ; on citera les HAP polaires, les phénols, les alcools, les stéroïdes …).

Ces différentes familles ont des caractéristiques différentes inhérentes à leurs compositions et leurs propriétés physiques.

2.3.1. Composition chimique des hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures peuvent être identifiés au travers de leur composition chimique. Les hydrocarbures, au sens chimique du terme, se composent majoritairement de carbone et d'hydrogène. Les hydrocarbures les plus souvent rencontrés peuvent être regroupés selon les familles suivantes (Bocard, 2006) :

- les composés cycliques ;
- les composés aromatiques : monocycliques (BTEX) et polycycliques (HAP) ;
- les alcanes : composés à structure linéaire ou ramifiée.

On distingue par ailleurs :

- les composés saturés (composés avec une liaison simple entre deux carbones) ;
- les composés insaturés (composés à liaison multiple -double ou triple- entre deux carbones).

2.3.1.1. Hydrocarbures saturés (alcanes)

Les alcanes sont la famille des molécules composées uniquement de carbone et d'hydrogène. Deux types de configurations sont possibles :

A. **les aliphatiques** : de formules générales C_nH_{2n+2}, on retrouve dans cette catégories les alcanes linéaires et les alcanes ramifiés (ou isoalcanes). Ces composés sont appelés respectivement paraffines et isoparaffines dans l'industrie pétrolière ;
B. **les cycloalcanes** : composés cycliques (ramifiés ou non) de formules générales C_nH_{2n}. Ces composés sont appelés naphtène ou cycloparaffine dans l'industrie pétrolière.

Les alcanes sont caractérisés par une certaine hydrophobicité et une bonne volatilité pour les alcanes de 5 à 12 carbones et une volatilité plus modérée pour les alcanes de 12 à 26 carbones (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Grandeurs caractéristiques des alcanes (Saada et al., 2005).

Solubilité	Log Kow	Densité	Température d'ébullition
$C_5 - C_7$ $3 - 30\ mg.L^{-1}$	3,5 - 5	< 1	$C_5 - C_{12}$ $40 - 200°C$
C_{12}: $0,007\ mg.L^{-1}$			$C_{12} - C_{26}$ $200 - 300°C$

Dans l'environnement, les alcanes présentent une stabilité assez élevée, surtout les alcanes ramifiés dont le carbone tertiaire ou quaternaire conduit à une récalcitrance vis-à-vis de la biodégradation. Cependant, grâce à leur faible solubilité et leur tendance à se lier à la phase solide du fait de leur hydrophobicité, les alcanes ne se trouveront qu'en faible quantité dans la phase aqueuse et seront souvent adsorbés sur la matrice solide de l'aquifère.

Par ailleurs, leur toxicité est souvent relativement faible.

2.3.1.2. Hydrocarbures insaturés

Cette classe de composés possède au moins deux atomes de carbones reliés par une liaison multiple (double ou triple). On distingue :

- les alcènes ou oléfines : de formules générales C_nH_{2n}; ces composés (linéaires, cycliques ou ramifiés) comprennent une ou plusieurs liaisons doubles ;

- les alcynes ou acétylènes : de formules générales C_nH_{2n-2}; ces composés (linéaires, cycliques ou ramifiés) comprennent une ou plusieurs liaisons triples.

2.3.1.3. Les hydrocarbures aromatiques monocycliques : BTEX

Les BTEX sont des hydrocarbures mono-aromatiques (c'est-à-dire, contenant un cycle benzénique C_6 qui peut être substitué par un ou plusieurs groupements aliphatiques). Le terme BTEX correspond aux quatre composés suivants : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes. De par leur toxicité importante et leur solubilité relativement élevée, l'étude de leur comportement est prépondérante et nécessaire avant la mise en place de toute technique de réhabilitation afin de s'assurer qu'ils ne peuvent pas atteindre des récepteurs potentiels. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des BTEX.

Tableau 2.2 : Grandeurs caractéristiques des BTEX (INERIS, 2005).

Grandeurs	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Solubilité (g/L) à 20 °C	1,83	0,52	0,15	Ortho : 0,18 (à 25 °C) Méta : 0,15 (à 25 °C) Para : 0,18 (à 25 °C)
Densité à 20 °C	0,88	0,88	0,87	Ortho : 0,88 Méta : 0,86 Para : 0,86
Viscosité à 20 °C (Pa.s)	$0,65.10^{-3}$	$0,59.10^{-3}$	$0,68.10^{-3}$	Ortho : $0,81.10^{-3}$ Méta : $0,62.10^{-3}$ Para : $0,65.10^{-3}$
Pression de vapeur à 20 °C (Pa)	10032	2922	944	Ortho : 663 Méta : 790 Para : 863
Constante de Henry à 25 °C ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	558	673	820	Ortho : 523 Méta : 758 Para : 758
Densité de vapeur	2,7	3,2	3,7	-
Log Kow à 20 °C	2,13	2,69	3,15	Ortho : 3,01 Méta : 3,21 Para : 3,15

Les BTEX présentent une densité de 0,86 à 0,9 et s'accumuleront donc à la surface de la nappe, avant d'être partiellement solubilisés. Ils sont volatils mais leur densité de vapeur est plus importante que celle de l'air (à l'exception des méta et para-xylènes). Par conséquent, leurs vapeurs resteront au niveau de la surface piézométrique, et seront donc sensibles à la variation du niveau de la nappe, qui pourra entraîner une re-solubilisation de ces vapeurs.

Les BTEX sont moyennement adsorbés par la phase organique du sol. Le benzène est le plus hydrophile des BTEX, avec une valeur de log Kow proche de 2.

A. Benzène

De par sa pression de vapeur et sa solubilité élevées, le benzène se volatilise à partir de la surface du sol, et est entraîné vers les eaux souterraines par lixiviation. Le benzène peut être considéré comme facilement dégradable en conditions aérobies. Il peut toutefois présenter une récalcitrance plus importante que les autres BTEX en conditions anaérobies. Sa demi- vie est de l'ordre de 10 à 720 jours (Sinke et al., 1999).

B. Toluène

Le toluène est moyennement mobile dans les sols et présente une faible solubilité dans l'eau, comparativement au benzène. Le toluène se volatilise rapidement à partir du sol ou de l'eau. Le toluène s'est avéré être facilement biodégradable en conditions aérobies au cours de certains essais standards. Il se biodégrade aussi notablement en conditions anaérobies. Sa demi-vie est estimée entre 7 et 28 jours (Sinke et al., 1999).

C. Ethylbenzène

Dans l'eau, l'éthylbenzène possède les caractéristiques physico-chimiques requises pour s'adsorber sur la phase particulaire. Sa mobilité dans les sols est modérée, et compte tenu de sa constante de Henry, sa volatilisation dans les sols humides est un processus qui participe significativement à sa dissipation. L'éthylbenzène est relativement biodégradable. Sa demi-vie varie de 6 jours à 220 jours (Sinke et al., 1999).

D. Xylènes

Les xylènes présents à la surface des sols seront en grande partie volatilisés. Dans des sols plus profonds, les xylènes auront tendance à être lessivés. Le m-xylène et le p-xylène sont facilement biodégradés ; l'o-xylène est un peu plus récalcitrant. La demi-vie des xylènes est de l'ordre de 14 jours à 360 jours (Sinke et al., 1999).

2.3.2.Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des hydrocarbures

La pollution du sol et de l'eau souterraine par des hydrocarbures peut venir des activités de production de pétrole, du raffinage, et du stockage et distribution des produits pétroliers ou alors d'accidents. Dans le cadre de l'identification d'une source de pollution ainsi que de sa datation, il est nécessaire de connaître avec précision les caractéristiques des produits recherchés. L'annexe 1 présente les résultats tirés d'une étude du TPH-CWGS. Ce travail a répertorié les propriétés physico-chimiques et la toxicité des TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) par fractions spécifiques (aromatiques et aliphatiques) et par familles. Les constantes présentées, classées par fraction et par famille chimique d'hydrocarbures, concernent le comportement du polluant dans la matrice environnementale à étudier (volatilité, solubilité, toxicité...). Ces données peuvent aussi être utilisées afin de réaliser une analyse des risques et une analyse environnementale. Elles sont également utiles pour dimensionner des travaux de dépollution.

Il faut cependant considérer que les données de toxicité concernent les molécules parentes. Peu d'études sont faites pour déterminer la toxicité des produits de dégradation ainsi que la toxicité d'un mélange.

2.3.3. Familles d'hydrocarbures pétroliers

2.3.3.1. Pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange extrêmement complexe comprenant plusieurs milliers de molécules différentes. Le pétrole brut se compose principalement de trois types d'hydrocarbures (Wauquier, 1998) : les paraffiniques (alcanes), les naphténiques (ou cycloalcanes) et les aromatiques. Mis à part les composés acétyléniques, tous les types d'hydrocarbures sont présents dans le pétrole brut. En raison de leur instabilité, on ne rencontre pas de composés aliphatiques insaturés (oléfines, dioléfines) dans le pétrole brut. Ceux-ci ne sont produits qu'au cours du raffinage.

Dans les pétroles bruts, certains atomes de carbone et d'hydrogène sont liés à des hétéro-éléments comme le soufre, l'azote, l'oxygène. Le soufre est l'hétéro-élément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa teneur peut varier de 0,1 % à plus de 8 % (en masse) selon le gisement. Les pétroles bruts peuvent contenir également de faibles quantités d'azote (entre 0,1 et 0,5 %) et d'oxygène (entre 0,2 et 2 %) (Bocard, 2006).

Ces éléments sont engagés dans des structures chimiques complexes (phénols, acides carboxyliques, furannes et benzofurannes, amines, amides, carbazoles, pyridines…), concentrées dans les fractions lourdes comme les résines, les asphaltènes et les maltènes (Wauquier, 1998). Dans les fractions les plus lourdes du pétrole, le classement des constituants s'effectue ainsi, non plus en termes de structures exactes, mais selon des définitions purement opératoires. Ainsi, on distingue (Figure 2.1) :

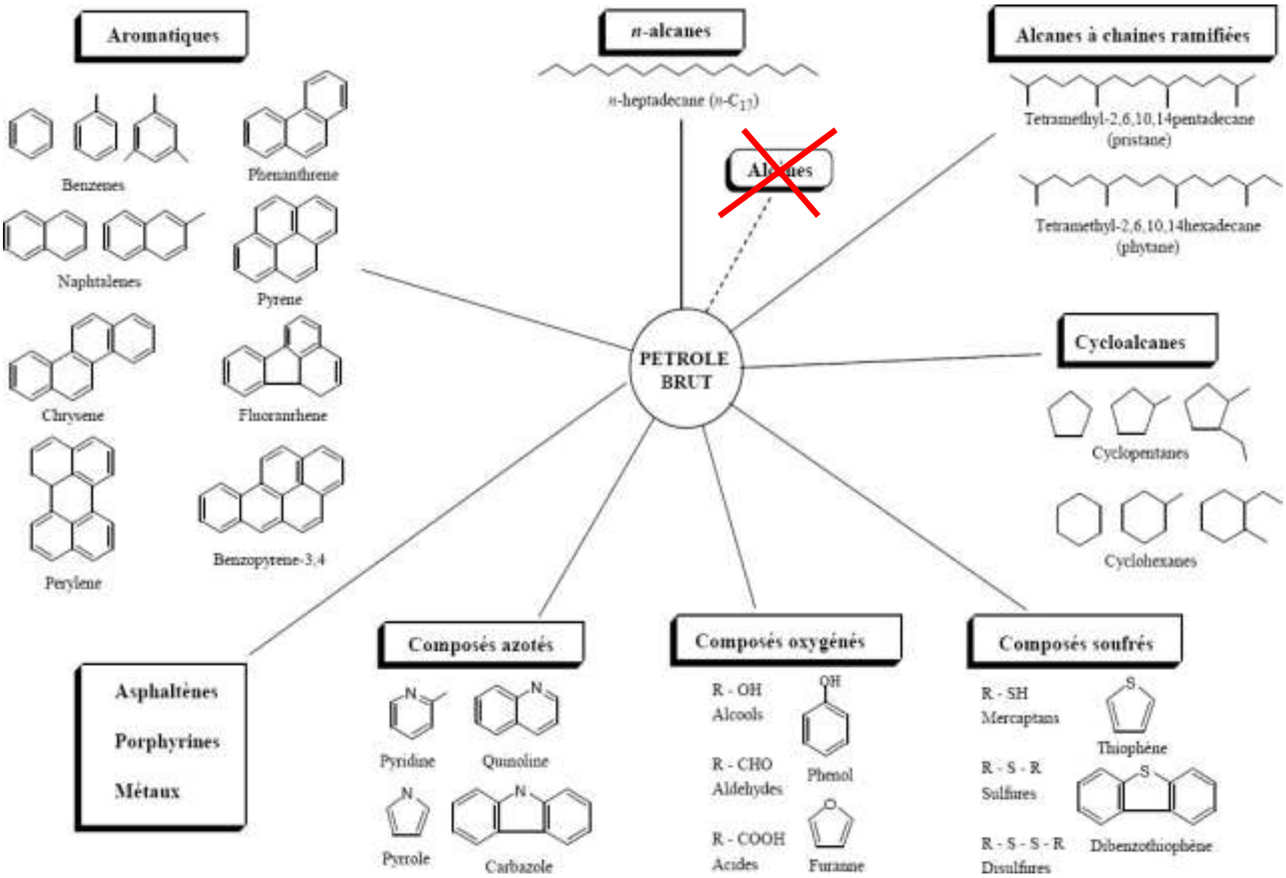


Figure 2.1 : Composition d'un pétrole brut (Soltani, 2004).

L'ensemble des pétroles bruts présentent une grande variabilité dans leur composition. Ces constituants se partagent donc en quatre familles : les paraffines (hydrocarbures saturés), les aromatiques, les résines et les asphaltènes (Figure 2.2). Welte et Tissot (1984) ont répertorié et classé 636 pétroles bruts.

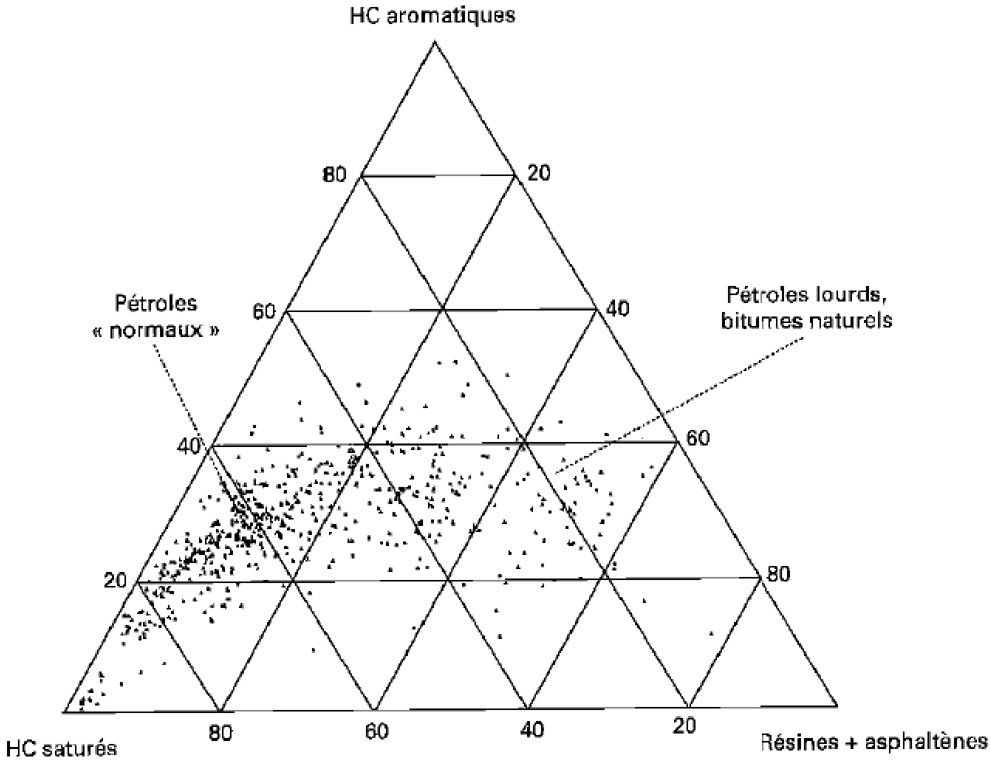


Figure 2.2 : Composition de 636 pétroles bruts en hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes (%poids dans la fraction de distillation 210 °C) (Welte et Tissot, 1984).

Du fait de leur grande disparité dans leur composition, les caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts peuvent être extrêmement différentes selon la zone de production et peuvent même varier d'un gisement à l'autre (Guibet, 1997). Le Tableau 2.3 présente les principales caractéristiques de quelques pétroles bruts d'origines diverses.

Tableau 2.3 : Caractéristiques de différents pétroles bruts (Guibet, 1997).

	Nom du pétrole brut				
Caractéristiques	**Sahari blind (Algerie)**	**Arabian Light Arabe saoudite**	**Zakum (Abu dhabi)**	**Koweit (koweit)**	**Kirkuk (irak)**
Densité $d^{15}4$	0,858	0,888	0,822	0,869	0,849
Viscosité (mm²/s)	10 (à 21 °C)	37 (à 21 °C)	4,3 (à 20 °C)	10 (à 38 °C)	13 (à 10 °C)
Point d'écoulement (°C)	-35	-29	-21	-15	-22
Teneur en Soufre (%)	1,79	2,85	1,05	2,52	1,97
Rendement (% vol) : Gaz et essences	20	18	28	20	23
Kérosène et Gazole	35	27	37	33	32

La qualité du pétrole brut est appréciée à partir de la connaissance de sa viscosité et de ces composants majoritaires. Leur densité s'échelonne généralement entre 0,8 et 1,0 bien que certains produits extrêmes puissent se situer en dehors de cet intervalle. La densité d'un pétrole brut reflète globalement la répartition relative de ses différents constituants : gaz, essences, fractions moyennes et lourdes. On définit ainsi :

- les bruts légers, avec une densité de l'ordre de 0,800-0,836, de type « mer du Nord », « saharien » ou « libyen » par exemple, qui conduisent, dès le stade de la distillation, à des rendements élevés en essences et coupes moyennes ;
- les bruts intermédiaires, avec une densité souvent comprise entre 0,825 et 0,875, provenant généralement du Moyen-Orient (Arabian Light) ;
- les bruts lourds, de densité supérieure à 0,890 (Canada, Venezuela, Iran), qui, par distillation directe, peuvent fournir jusqu'à 80 % de fuels.

Cette classification du pétrole brut est réalisée à partir de l'échelle API qui traduit la viscosité et donc la longueur des chaînes carbonées des composés le constituant. La densité des pétroles bruts constitue une caractéristique très importante car elle peut être utilisée dans l'identification d'une source de pollution aux hydrocarbures lourds. Elle s'exprime couramment en degrés (°) API reliés à la densité à 60°F par la formule :

°API = 141,5/d – 131,5 (Bocard, 2006)   Où d est la densité à 15,6 °C

Une autre caractéristique qui intervient dans la classification du pétrole est la teneur en soufre. Les pétroles à faible teneur en soufre sont qualifiés de doux (« sweet ») ou à l'inverse, de soufrés (« sour »).

La viscosité à 20 °C peut varier dans de très larges proportions, par exemple entre 5 mm^2/s pour un brut algérien (Zarzaitine) et 5500 mm^2/s pour un brut Vénézuélien (Bachaquero).

Le point d'écoulement est également une caractéristique importante, car il renseigne sur la « pompabilité » du pétrole brut. Le domaine de variation est très large et s'étend de -60 °C à + 30 °C.

La pression de vapeur du pétrole brut est liée à sa teneur en hydrocarbures légers.

2.3.3.2. Produits pétroliers commerciaux

La production de produits pétroliers s'effectue par le biais de différentes étapes de séparation et transformation du pétrole brut. On parle alors de raffinage du pétrole (Figure 2.3). Le pétrole est distillé pour séparer les différentes coupes en fonction de la température d'ébullition de chacune. Les trois principales « coupes » pétrolières sont les légers (les composés gazeux et les essences dont la température d'ébullition se situe entre 40 et 210 °C), les moyens (kérosène, diesel et fuel domestique dont la température d'ébullition se situe entre 170 et 360 °C) et les lourds (fuel lourd ou résidus).

Certains produits finis comme les essences ne portent que très peu l'empreinte des pétroles bruts dont ils sont issus, tant les transformations ont été nombreuses et complexes pour les produire. À l'inverse, les coupes pétrolières moyennes et lourdes (gazole, fuel domestique, fuel lourd) dépendent, pour certaines caractéristiques (teneur en aromatique par exemple), de la nature du brut utilisé pour les obtenir. Ces différentes coupes pétrolières contiennent les trois principaux types d'hydrocarbures présents dans les pétroles bruts (hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques). Elles contiennent également d'autres types d'hydrocarbures formés au cours du raffinage. Les différentes coupes pétrolières obtenues se distinguent par leur composition et leurs propriétés (viscosité, volatilité, biodégradabilité…).

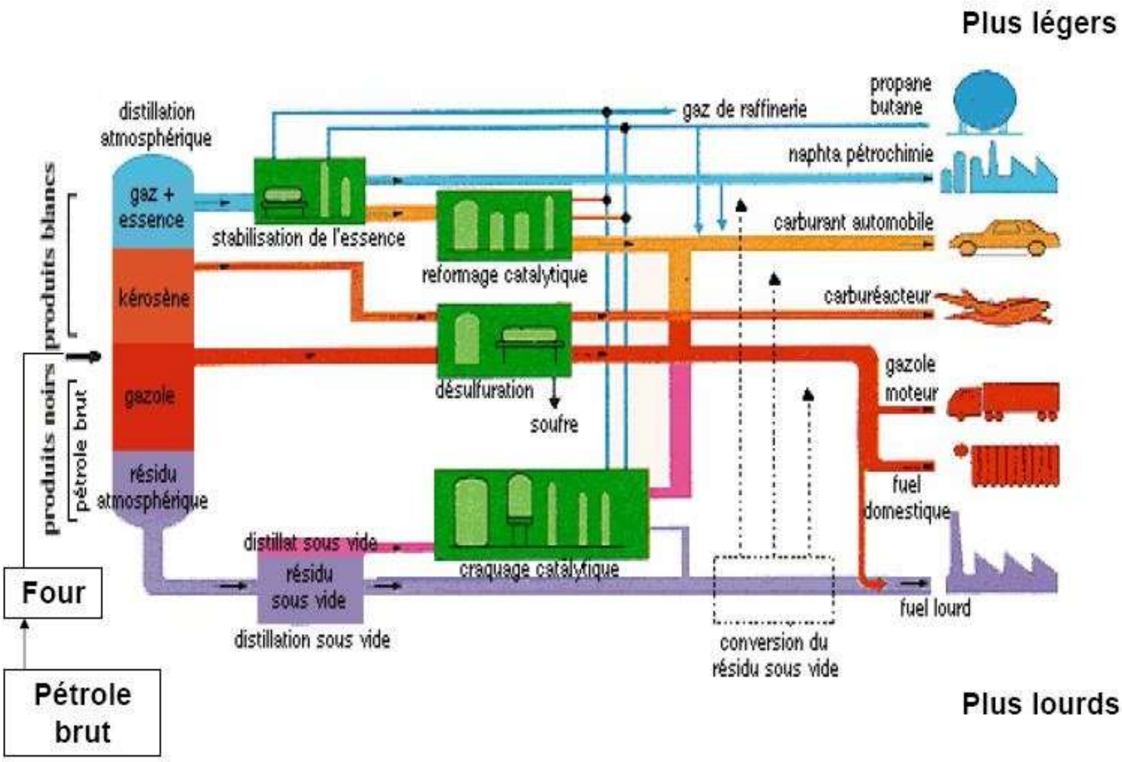


Figure 2.3 : Principe d'une raffinerie (SGS, 2006).

A. Essence

L'essence utilisée comme carburant dans les moteurs thermiques ou moteur à explosion à allumage commandé est un mélange d'hydrocarbures auxquels sont parfois ajoutés d'autres produits combustibles ou adjuvants (Djeddi, 2017). Les essences contiennent généralement environ 230 hydrocarbures différents qui comprennent entre 4 et 10 atomes de carbone. Les essences sont composées de 5 classes principales d'hydrocarbures : les n-alcanes, les isoalcanes, les cycloalcanes, les alcènes et les aromatiques. Les aromatiques sont majoritairement présents. La Figure (2.4) montre la composition d'une essence Algérienne.

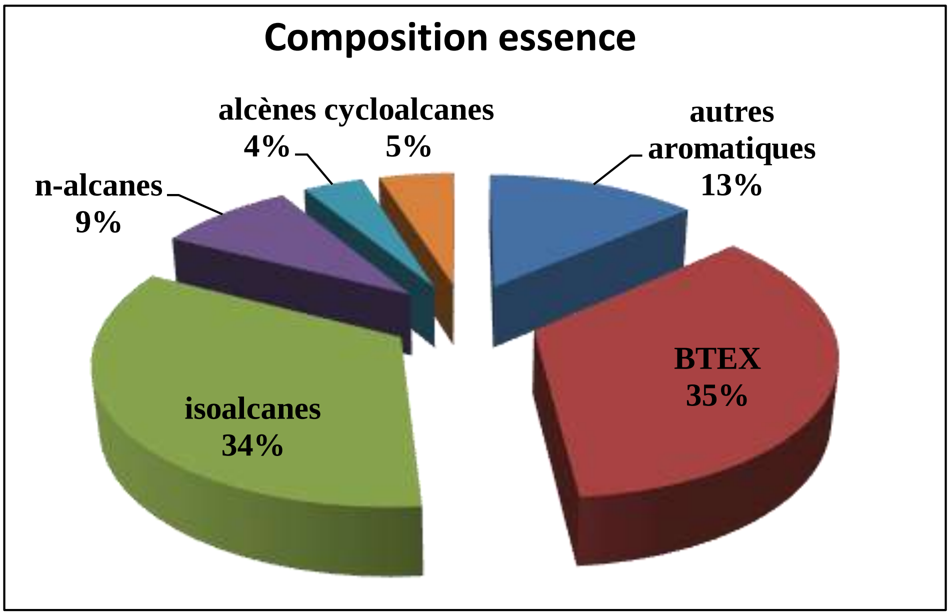


Figure 2.4 : Exemple de composition d'une essence Algérienne (Djeddi, 2017).

L'essence contient aussi des composés oxygénés (des éthers ou des alcools) en proportion significative. Ces composés permettent d'améliorer certaines caractéristiques des essences comme l'augmentation de l'indice d'octane. Des réglementations nationales limitent toutefois les teneurs de ces composés dans les essences. À titre d'exemple, les réglementations françaises autorisent une teneur de 85 % d'éthanol dans l'essence.

L'essence se présente sous une couleur jaune très pâle voire transparente. Elle est par ailleurs fortement odorante, facilement inflammable et très volatile.

Les propriétés physiques et chimiques des essences sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 : Propriétés phycico-chimiques des essences (Djeddi, 2017).

Température de fusion	Température de vaporisation	Solubilité dans l'eau	Masse volumique à 15 °C	Température d'auto-inflammation	Limites d'explosivité dans l'air	Pression de vapeur saturante
< -60 °C	25 à 220 °C	De 100 à 250 mg/l	de 680 à 790 kg/m³	450 °C	<1,4 %vol > 7,6 %vol	de 350 à 900 hPa

Déversée dans l'eau, l'essence forme une phase flottante en surface (produit pur). Une partie des composés est amenée à se solubiliser. L'évaporation d'une nappe d'essence peut être rapide.

B. Diesel

Le diesel, ou gazole, est très largement utilisé comme carburant automobile dans les moteurs à allumage par compression.

Le gazole est un liquide incolore ou légèrement jaune qui présente une odeur de pétrole.

Les gazoles contiennent 2 000 à 4 000 hydrocarbures différents, dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 11 et 25. Les gazoles sont donc plus lourds que les essences et sont composés de produits moins volatils. Ils ne contiennent pas d'alcènes et sont majoritairement constitués de n-alcanes et cycloalcanes. La Figure (2.5) montre la composition d'un gazole Algérienne.

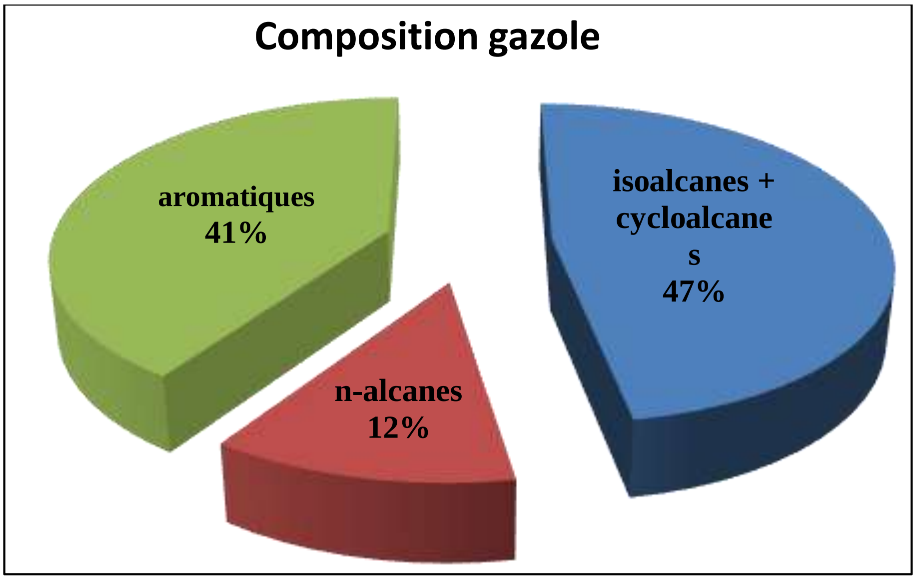


Figure 2.5 : Exemple de composition d'un gazole Algérienne (Djeddi, 2017).

Contrairement aux moteurs à essence, le carburant diesel doit s'enflammer facilement pour que le moteur fonctionne de manière optimale. Cette aptitude à l'allumage est définie par l'indice de cétane. Par l'adjonction de divers additifs, on va augmenter cet indice et optimiser les caractéristiques de qualité de ce carburant.

Les propriétés physiques et chimiques des gazoles sont répertoriées dans le Tableau (2.5).

Tableau 2.5 : propriétés physiques et chimiques des gazoles (Djeddi, 2017).

Température d'ébullition	**Solubilité dans l'eau**	**Masse volumique à 15 °C**	**Limites d'explosivité dans l'air**	**Pression de vapeur saturante**
170 –390 °C	Très peu soluble	0,82-0,89 g/cm^3 à 15 °C	inférieure: 1%vol supérieure : 6 %vol	1 h Pa à 20 °C

2.4. La mobilité des contaminants organiques dans les sols argileux.

Dans cette partie, le terme mobilité correspond à la capacité d'un élément à passer de la phase solide (le sol) à la phase liquide (l'eau de lixiviation), et à migrer dans l'espace. Sur le terrain, les mécanismes contrôlant la migration des polluants à travers un sol sont la percolation convective et la dispersion qui regroupe la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, ainsi que les modes d'échange entre le solide et la phase mobile.

2.4.1.Présentation des phénomènes de transport

Les modèles de transport phénoménologiques qui ne tiennent pas compte des propriétés électrochimiques de l'interface minéral/solution (e.g.,Shackelford, 1988; Rabideau et Khandelwal, 1998) fournissent des prédictions inadéquates car ils négligent les phénomènes de couplage dans les membranes semi-perméables (Kemper et Rollins, 1966; Gray, 1966; Olsen, 1969; Malusis et al., 2001). Le Tableau (2.6) présente l'ensemble des phénomènes de transport macroscopiques dans les milieux poreux argileux dans les conditions isothermes. Les phénomènes électrocinétiques dus aux charges électriques en mouvement sont un exemple de phénomènes de couplage.

Par exemple, un gradient de pression hydrostatique dans le milieu est à l'origine d'un flux du fluide (vitesse de Darcy), mais aussi d'une densité de courant source (électrofiltration) appelée courant électrocinétique car l'eau porale entraîne l'excès de charge de la couche

diffuse. Dans le cas des mesures en laboratoire, l'échantillon d'argilite se comporte comme un circuit ouvert car il est situé entre deux réservoirs. Le gradient de pression hydrostatique à ces bornes est responsable d'un champ électrique macroscopique appelé champ d'électrofiltration. Nous décrirons plus longuement ce phénomène de transport dans la partie suivante. Un gradient de potentiel électrique aux bornes du milieu génère dans celui-ci une densité de courant électrique, mais aussi un flux du fluide (électro osmose), car l'excès de cations dans la couche diffuse attiré par la cathode entraîne les molécules d'eau par couplage visqueux. Dans le cas d'un électrolyte dilué (force ionique inférieure à 1 mol L^{-1}; Fritz, 1986), l'osmose correspond au déplacement des molécules d'eau des fortes concentrations vers les faibles concentrations en molécules d'eau, autrement dit des faibles vers les fortes concentrations en soluté. Le déplacement du soluté sous l'action d'un champ électrique macroscopique est généré lors des expériences d'électrodialyse.

Tableau 2.6 : Phénomènes de transport macroscopiques dans les milieux poreux argileux saturés dans les conditions isothermes (Fritz, 1986).

Flux	**Gradient de potentiel**		
	Chimique	**Electrique**	**Hydrostatique**
Soluté	Diffusion ionique	Electrodialyse	Osmose inverse
Courant électrique	Potentiel de membrane	Conduction électrique	Potentiel d'électrofiltration
Fluide	Osmose	Electroosmose	Conduction hydraulique

2.4.2. Aspects hydrodynamiques-Transport d'un soluté non réactif en milieu poreux saturé

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été réalisés sur la théorie du transport de masse en réponse à l'intérêt croissant des problèmes liés à la contamination des eaux souterraines. Deux approches principales s'en dégagent. La première consiste à assimiler le milieu poreux à un milieu homogène dans lequel on applique les lois de la mécanique des milieux continus. La seconde propose de partager le milieu en éléments de taille finie et dans lesquels la composition est supposée uniforme.

- modèle de convection dispersion,
- modèle des réacteurs en cascade.

Le soluté est dissout dans l'eau d'écoulement et il n'a pas d'interactions avec le milieu poreux. L'écoulement se fait à travers une colonne de sol en milieu saturé.

2.4.2.1. Modélisation de l'écoulement convectif dispersif

2.4.2.1.1. Transport par gradient de concentration

Un composé dans l'eau se déplacera de la zone la plus concentrée vers la zone de plus faible concentration. Ce processus est connu sous le terme de diffusion moléculaire. La diffusion a lieu tant qu'il existe un gradient de concentration, même s'il n'y a pas d'écoulement. Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick, qui donne pour un cas monodirectionnel.

$$F = -D\frac{dC}{dx} \tag{2.1}$$

où F est le flux massique par unité de section, par unité de temps [$M.L^{-2}.t^{-1}$], D est le coefficient de diffusion [$L^2.t^{-1}$], C est la concentration du soluté [$M.L^{-3}$], dC/dx est le gradient de concentration [$M.L^{-3}.L^{-1}$].

Pour les systèmes où la concentration change avec le temps, la seconde loi de Fick donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.2}$$

Avec$\partial C/\partial t$ est le changement de concentration avec le temps [M.L-3.T-1].

En milieu poreux, la diffusion ne peut pas se faire à la même vitesse que dans l'eau car le composé dissout doit suivre un chemin tortueux à travers le sol. Pour prendre en considération cela, un coefficient de diffusion effectif, D_e, doit être utilisé :

$$D_e = \omega D \tag{2.3}$$

où ω est un coefficient lié à la tortuosité. La tortuosité (rapport entre le chemin linéaire et celui réellement parcouru) est une mesure de l'incidence de la forme du parcours sur le trajet suivi par les molécules d'eau en milieu poreux.

2.4.2.1.2. Transport par advection

Les composés dissous sont transportés à travers le milieu poreux saturé perméable par l'écoulement de l'eau. Ce processus est appelé transport par advection ou convection. La quantité de soluté transportée est fonction de sa concentration et de la quantité d'eau

s'écoulant. Pour un écoulement dans une dimension à travers une unité de section, la quantité d'eau s'écoulant est égale à la vitesse moyenne linéaire multipliée par la porosité effective. La vitesse linéaire moyenne, υ_x, est la vitesse de l'eau à travers une unité de section de la porosité. Elle est différente de la vitesse moyenne d'une molécule d'eau se déplaçant à l'intérieur d'un pore, celle-ci étant plus grande que la vitesse linéaire moyenne du fait de la tortuosité. La porosité effective, θ_e, est la porosité à travers laquelle l'écoulement peut réellement se produire. Les pores non connectés ainsi que les pores fermés ne font donc pas partie de la porosité effective.

$$\upsilon_x = \frac{\upsilon}{\theta_e} = \frac{K}{\theta_e}\frac{dh}{dl} \quad (2.4)$$

où υ_x est la vitesse linéaire moyenne dans les pores [$L.T^{-1}$], K est la conductivité hydraulique [$L.T^{-1}$], θ_e est la porosité effective, dh/dl est le gradient hydraulique [$L.L^{1}$].

Le flux unidirectionnel attribué à l'advection est égal à la quantité d'eau s'écoulant multipliée par la concentration du soluté dissous :

$$F_x = \nu_x \theta_e C \quad (2.5)$$

L'équation du transport unidirectionnelle par advection est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nu_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.6)$$

2.4.2.1.3. Dispersion mécanique

Les vitesses réelles de l'eau circulant dans un milieu poreux se situent autour de la vitesse linéaire moyenne (Figure 2.6). A l'échelle macroscopique, il existe trois causes à ce phénomène : (1) l'eau circulant au centre du pore possède une vitesse supérieure à l'eau circulant sur les bords. (2) Pour se rendre à une même distance linéaire, des particules du fluide parcourrons un trajet plus long dans le milieu poreux que d'autres particules. (3) Certains pores plus larges que d'autres, permettent à l'eau de circuler plus rapidement.

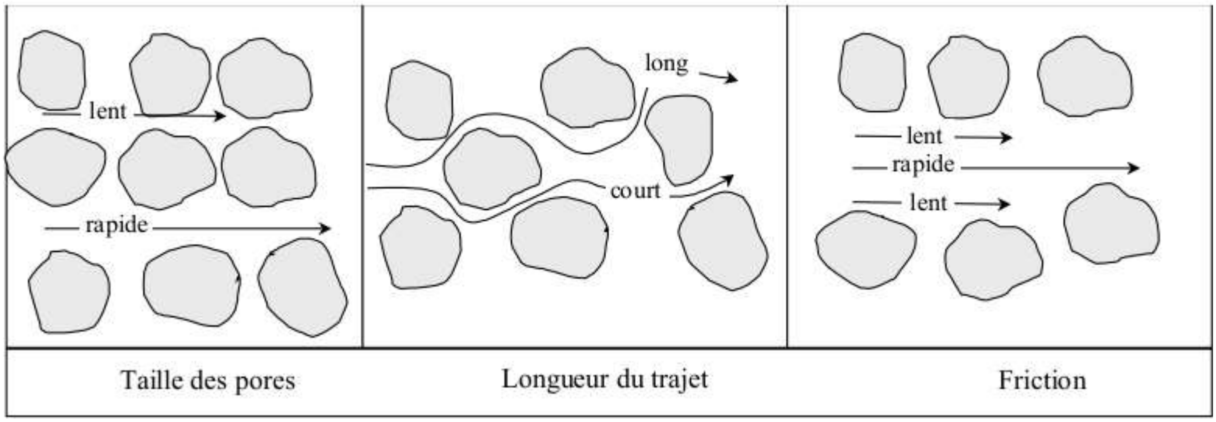


Figure 2.6: Facteurs responsables de la dispersion longitudinal (Fetter et al., 1999).

Ces «différentes vitesses » de l'eau permettent le mélange des solutés en solution. Ce mélange est appelé dispersion mécanique. La dispersion se faisant selon l'axe de l'écoulement est appelée dispersion longitudinale. La dispersion selon une normale à l'écoulement est appelée dispersion transversale. Pour caractériser le mécanisme de dispersion, il a été introduit un coefficient de dispersion mécanique. Il est égal à une propriété du milieu, la dispersivité (α) multipliée par la vitesse linéaire moyenne :

Coefficient de dispersion mécanique longitudinal $= \alpha_1 . v_x$

où α_1 à la dimension d'une longueur [L].

2.4.2.1.4. Dispersion hydrodynamique

Le processus de diffusion moléculaire ne peut pas être séparé de la dispersion mécanique. C'est pourquoi les deux sont combinés et définissent un paramètre appelé le coefficient de **dispersion hydrodynamique D** :

$$D_l = \alpha_l . v_x + D_e \tag{2.7}$$

où D_l est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal.

2.4.2.1.5. Expression analytique globale du transport unidirectionnel de soluté en milieu poreux

La combinaison des différentes formes de transport vues précédemment permet de construire une équation globale du transport en milieu poreux sans transformation bio-physico-chimique. Ecrite pour un écoulement unidirectionnel, elle donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \nu_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.8)$$

Si des processus physico-chimiques (sorption) interviennent, il faut ajouter le terme de sorption pour les espèces suivies :

$$\frac{\partial(\rho_s C_s)}{\partial t} \quad (2.9)$$

où : C_s est la concentration totale en phase solide [g/g] et ρ_s est la masse volumique de milieu poreux (ρ) par unité de volume de liquide contenu.

$$\rho_s = \rho \frac{1-\theta}{\theta} = \text{const} \quad (2.10)$$

et l'équation (2.10) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \nu_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.11)$$

2.4.2.2. Modèle des réacteurs en cascade

Ce modèle à l'origine conçu pour le génie chimique, propose de découper le système continu décrit précédemment en éléments de volume fini mis en série. Chaque élément de volume présente des concentrations uniformes par hypothèse. On obtient alors le modèle des mélangeurs en cascade (Figure 2.7).

Le système de volume V et de porosité uniforme θ (volume de liquide contenu $V_0 = \theta V$) est alors composé par une cascade de J réacteurs identiques en série contenant chacun les phases mobiles et stationnaires supposées de composition uniforme à chaque instant.

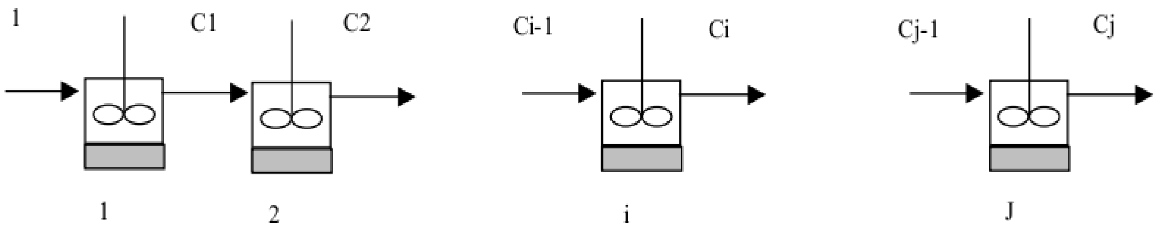


Figure 2.7 : Schéma des réacteurs en cascade pour le modèle M.C.E.

Le bilan de matière pour la cellule i, pour un soluté n'interagissant pas avec la phase stationnaire s'écrit :

$$qC_{i-1} = qC_i + \frac{V}{J}.\theta.\frac{dC_i}{dt} \tag{2.12}$$

Ou

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q.J}{V_0}.(C_{i-1} - C_i) \tag{2.13}$$

Avec : q est le débit de percolation $[L^3.T^{-1}]$, est θ la porosité dans chacun des réacteurs.

Si des processus de sorption existent, le même terme d'accumulation que précédemment s'ajoute à chaque réacteur et la relation (2.13) devient :

$$\frac{dC_i}{dt} + \rho_s\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = \frac{q.J}{V_0}.(C_{i-1} - C_i) \tag{2.14}$$

2.4.2.3. Comparaison entre les deux approches

Il existe des similitudes entre ces deux approches mathématiques du transport (Molinari & Rochon, 1976). La convection dans le modèle continu serait équivalente au temps de séjour τ ($\tau = V_0/q$) dans le modèle des réacteurs en cascade. La dispersion D_l du modèle continu serait, quant à elle, équivalente à J le nombre de réacteurs du modèle des réacteurs en cascade. Le modèle des réacteurs en cascade s'avère présenter de nombreux avantages au niveau de la mise en équation et du calcul numérique. En effet, il ne fait intervenir que des équations différentielles ordinaires, et, lors d'une intégration par une méthode numérique, moins de problèmes de "dispersion numérique" se posent, à l'opposé de ce qui se passe pour le modèle continu.

Signalons, en outre, qu'aucun des deux modèles ne repose sur une approche microscopique de la dispersion. Il s'agit de modèles phénoménologiques qui n'ont de validité que par leur capacité à représenter les résultats expérimentaux (Villermaux, 1993).

2.5. Conclusion

De nombreux travaux ont été réalisés sur les processus de désorption et de dissolution de phase liquide non aqueuse comme source de contamination des sols. Une partie des résultats de ces études ont abouti à la formulation de modèles de transfert de masse. De telles expériences ont généralement été conduites pour des systèmes idéaux et homogènes.

Fréquemment le milieu est contaminé artificiellement sous des conditions contrôlées de laboratoire. Cette contamination est généralement simple et maîtrisée puisque constituée de quelques polluants. Pour étudier la mobilité de la pollution dans un sol de site industriel, l'identification des mécanismes contrôlant le relargage est indispensable. On distingue deux situations extrêmes :

le cas où le relargage est contrôlé par la désorption des molécules organiques, respectivement le cas où le relargage est contrôlé par la dissolution de phase liquide non aqueuse. Néanmoins, dans les deux cas, les contaminants s'accumulent dans l'eau traversant le milieu poreux. Si la zone contaminée est assez longue, les conditions d'équilibre peuvent s'établir après une certaine distance de contact sol/nappe. Dans le cas de la dissolution, la concentration à l'équilibre correspond à la limite de solubilité, tandis que lors de la désorption, elle est déterminée d'après le coefficient de partage K_d (Grathwohl ,1998). Dans des conditions d'équilibre, la concentration maximale possible dans l'eau est atteinte, ce qui permet un calcul simple en fonction du processus de relargage. Par contre dans des conditions de non équilibre, le relargage se fait avec un gradient de concentration maximum. La longueur à parcourir pour atteindre un état d'équilibre est fonction du processus de relargage (dissolution, désorption). D'après (Eberhardt & Grathwohl, 2002), dans les zones contaminées par des phase liquides non aqueuse, l'équilibre est atteint rapidement et la concentration du contaminant est donnée par la solubilité du contaminant (loi de Raoult). Par contre, il semblerait que dans les zones où le relargage est contrôlé par la désorption, les conditions d'équilibre ne soient pas réalisées. Le calcul des concentrations en phase aqueuse doit donc se faire à partir des modèles de transport.

Relativement peu de travaux existent sur les phénomènes de transport particulaire lors de la lixiviation des sols, cependant l'idée de la prise en compte des polluants transportés sous forme particulaire est de plus en plus souvent évoquée.

Notre objectif est d'étudier la mobilité des hydraucarbure dans un sol de site industriel. L'étude va consister à identifier le/les processus de relargage majoritaires (dissolution et/ou désorption, transport particulaire) dans un sol de site industriel et à évaluer l'influence de paramètres pertinents sur le/les processus de relargage majoritaires. Mais tout d'abord, commençons par décrire les caractéristiques de la pollution du sol étudié.

Chapitre 3

MODÈLE DE COMPORTEMENT CHEMO-HYDRO-MECANIQUE

Chapitre 3.

Modèle de comportement chemo-hydro-mécanique

3.1.Introduction

La compréhension des effets chimiques sur les argiles est essentielle pour de nombreux problèmes allant des études de pollution à la maîtrise des déchets. Plusieurs études ont examiné l'effet des modifications de la composition du fluide interstitiel sur les propriétés mécaniques et hydrauliques (Luikov, 1966; Sophocleous, 1979; Milly, 1982; Pollock, 1986; Thomas et al,1992; 1995; Mitchell & Soga, 2005; Alonso, 2010; DeJong et al 2014). L'argile non saturée est un milieu poreux hétérogène constituée d'un squelette de sol solide, de l'eau interstitielle et de l'air interstitiel. Le couplage chemo-mécanique de l'argile non saturée présente un intérêt pour les ingénieurs géotechniciens, en particulier lorsque l'on considère l'intégrité des barrières argileuses à l'écoulement placées autour des produits chimiques dangereux (Song & Menon, 2018).

La présence de certains composés chimiques dans le fluide contenu dans les sols argileux influencent leur comportement hydro-mécanique, et un changement de ce fluide peut induire une déformation. La compréhension des phénomènes chimiques dans les argiles est essentielle pour la conception des barrières argileuses, ainsi que pour la conception des ouvrages fondés sur des sols pollués. En général, les sols de fondations et les argiles compactées utilisées pour les barrières argileuses sont partiellement saturés. Les variations du degré de saturation de ces sols peuvent entraîner des déformations ainsi que des changements dans leur comportement.

Des expériences d'infiltration de liquides organiques dans des échantillons d'argiles ont permis de mesurer des déformations d'extension ou de contraction, en fonction de la concentration de contaminant et du niveau de contrainte (Fernandez and Quigley, 1991). La compaction d'échantillons d'argile suite à la mise en contact avec des solutions contenant des sels solubles a également été observée, et expliquée par l'effet osmotique (Di Maio 1996). Il a également été montré qu'une partie de cette compaction est irréversible. Dans le cas où le gonflement est empêché, une pression de gonflement se développe.

Plusieurs modèles constitutifs ont été suggérés pour décrire le comportement chemo-mécanique des argiles dans diverses circonstances environnementales (p.ex., Guimaraes et al., 2001 ; Nova et al., 2003). La formulation employée dans ce papier est basée sur la théorie de chemo-plasticité proposée par Hueckel (1997).On fait l'hypothèse que lorsque la concentration massique d'une espèce chimique augmente dans le fluide contenu dans le sol, le domaine élastique et par conséquent la surface limite diminuent (adoucissement chimique). Le même concept a été utilisé dans le modèle présenté par Boukpeti et al. (2004). Le modèle présenté ici prend en compte également les effets chimiques sur les propriétés de résistance du sol, et en particulier, sur le paramètre de cohésion.

Dans ce chapitre, les effets chimiques sont combinés avec les effets de saturation partielle du sol. Ceci est réalisé en incorporant le modèle chemo-mécanique dans le modèle de comportement des sols non saturés dérivé par Collin(2003) and Collin et. al (2002). Ce dernier modèle suit la formulation du Modèle de Barcelone (Alonso et al. 1990, Gens and Alonso 1992), qui considère les effets de succion (différence entre pression d'air et d'eau) sur la réponse mécanique.

Le modèle chemo-hydro-mécanique couple les équations d'équilibre et les équations constitutives, avec les équations d'écoulement et les équations de transport de contaminant. Le modèle d'écoulement prend en compte la condition de non saturation comme décrit par Collin (2003). Le modèle de transport de contaminant représente les phénomènes principaux de transport, à savoir, l'advection, la diffusion et la dispersion. Une description complète du modèle de transport de polluant est donnée par Radu et al.(1994).

3.2.Nécessité d'un modèle chemo-hydro-mécanique

3.2.1. Contexte

Pour étudier les milieux poreux, différentes approches sont possibles. Celle qui vient naturellement répond à une nécessité d'efficacité et de praticité sur le terrain. C'est ce qui a poussé les chercheurs dans les jeunes années de la mécanique des sols à élaborer des modèles simples et facilement applicables (Terzaghi, 1943 ; Biot, 1941 ; Bishop, 1959). Par simple, nous entendons peu de paramètres, accessibles facilement. Ces modèles sont souvent macroscopiques et ne demandent pas un bagage théorique trop lourd.

L'effets chimiques sur les argiles fait apparaître quatre phénomènes physiques :

3.2.1.1. La Thermique

La diffusion de la chaleur, de par son caractère indépendant, touche au moins trois domaines de la physique : elle accélère les réactions chimiques, rend plus ductiles de nombreux solides, et provoque des changements d'état. L'exothermie des déchets engendrera une température de plus de $100°C$ dans le milieu. Ces conditions extrêmes de stockage complexifient les mesures in situ et les essais en laboratoire. Aussi nous devons être prudent quant à l'importance de la chaleur dans l'étude du stockage de déchets nucléaires.

3.2.1.2. La Mécanique

Le creusement des galeries et des alvéoles va fissurer la roche. On définit alors deux domaines, l'EdZ et l'EDZ, pour Excavation disturbed Zone et Excavation Damaged Zone. Les théories d'endommagement prennent ici toute leur signification puisqu'il est question d'étudier la sécurité mécanique du site. Même si le milieu est inerte, les 450m de roche situés au dessus du centre jouent un rôle important dans l'étude de sûreté de l'enfouissement des déchets.

3.2.1.3. L'Hydrique

L'eau contenue dans les roches influence le comportement mécanique de celles-ci par la pression de l'eau interstitielle. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que l'eau contenue dans les pores de la roche hôte peut atteindre des pressions de l'ordre de dizaines de MPa. De plus, les changements de phase possibles et les périodes de désaturation et de résaturation influencent notablement le comportement de l'argile.

3.2.1.4. La Chimie

Des réactions chimiques peuvent se produire quand des matériaux nouveaux et réactifs seront mis en contact avec l'argile. L'aspect le plus flagrant de la chimie dans l'enfouissement de déchets nucléaires dans l'argile est la migration des radionucléides nocifs à la biosphère. Il existe aussi d'autres phénomènes, tels que des dissolutions et précipitations qui peuvent modifier les propriétés mécaniques et les capacités de tampon de la roche. Aussi la dualité de ces aspects de la chimie sont à considérer. Les mots de la famille de chimie sont souvent utilisés dans un sens trop global. Par cette appellation, on entend souvent phénomènes non THM, tels que, par exemple, les changements de phase (Dal Pont et Erlacher, 2004 ; Perez del Villar et al., 2005) ou encore les effets osmotiques (Loret et al., 2002 ; Mata et al., 2005) : c'est-à-dire les effets physico-chimiques. Les phénomènes de transport sont aussi désignés par

les mêmes mots, comme par exemple dans Nassar et Horton (1999) ou dans Quintard et Whitaker (1996). Dans ce document, par chimie nous voulons dire réaction chimique, telle que dans Didier (1997) ou Veldsink (1995).

Les interactions entre ces phénomènes génèrent huit couplages possibles. L'un des plus important, le couplage HM, est désormais bien connu des scientifiques. Cependant les autres couplages ne sont pas à négliger. Tant que des essais in situ n'ont pas montré la hiérarchie des phénomènes, aucun n'est à exclure. Nous nous proposons donc un aperçu des travaux réalisés à ce jour pour comprendre et prévoir les phénomènes liés au couplage chemo-hydro-mécanique.

3.3.Lois de comportement

3.3.1. Comportements hydro-mécaniques

Ce couplage est prépondérant puisqu'au centre de la mécanique des sols. Les premières pierres de ce domaine ont été jetées par Terzaghi (1943) et Biot (1941, 1955) au milieu du vingtième siècle. Apparut ensuite la nécessité de modéliser le comportement des sols partiellement saturés. Une des réponses fut proposée par Bishop avec la notion de contrainte effective permettant de modéliser le domaine sur la partie saturé - non saturé (Bishop, 1959). Cependant, des théories plus fines étaient nécessaires puisque le domaine d'application est vaste, du renforcement de sols non saturés aux forages pétroliers, et de plus en plus complexe à cause des besoins croissants de la société et de l'industrie. Les années 1990 donnèrent le départ pour des théories où la non saturation était la préoccupation principale, et des modèles, comme celui de Barcelone, le BBM (pour Barcelona Basic Model, d'Alonso, Gens et Vaunat (Alonso et al., 1990) ou de Coussy (1995) apparurent. Une synthèse exhaustive des différents modèles HM non saturés est proposée dans Pereira (2005). Le lecteur souhaitant plus de détails sur la quantité et la nature de ces modèles pourra s'y référer.

Le couplage HM est double. D'un côté, la mécanique influence l'hydrique, par le biais de variations de volume, par exemple en cas de la compression. La pression des pores augmentant, l'hydrique influence la mécanique. Cette dualité n'est pas présente dans d'autres couplages en mécanique des roches, comme par exemple les effets de la mécanique sur la chaleur : la vitesse de déformation de la roche est généralement trop faible pour générer de la chaleur par effet visqueux. Aussi pouvons-nous dire que le couplage HM est prépondérant dans cette étude.

3.3.2. Comportements thermo-chimiques

La bibliographie concernant les effets thermo-chimiques dans l'argile, voire dans une autre argile intervenant dans le stockage - la bentonite MX80 par exemple - est maigre. Cela est dû aux priorités des thèmes de recherche : le comportement hydro-mécanique HM. C'est donc en vue d'une modication de ce comportement que sont étudiés les phénomènes TC.

L'article de Rosanne et al., (2003) est une exception à cette règle. Il a pour but de déterminer l'effet **Soret** propre à l'argile pour une solution riche en sel qui traduit les interactions entre les phénomènes thermiques et chimiques en thermodynamique des processus irréversibles linéarisés. Cet article fournit des données expérimentales appréciables, notamment pour le calage du modèle THMC.

Une étude intéressante est celle proposée par Perez del Villar et al., (2005). Elle suit la variation de la composition au cours du temps d'une bentonite proche d'un volcan, donc d'une source de chaleur. On constate des changements de phase solide. Une telle étude est impossible pour l'argile puisque les temps de réaction sont à l'échelle géologique. Cependant la connaissance de l'existence de tels phénomènes est à considérer, pour une étude rigoureuse des modifications de l'argile suite à l'enfouissement de déchets .

Même si les observations expérimentales TC sont peu nombreuses, ces phénomènes sont décrits clairement dans les ouvrages de chimie ou de thermodynamique (Didier, 1997 ; Prigogine & Defay, 1950). Nous les utiliserons donc pour établir un modèle THMC que nous appliquerons à l'argile.

3.3.3. Comportements thermo-hydro-mécaniques

L'enfouissement de déchets a motivé de nombreuses recherches sur ces couplages. L'argile est un milieu poreux présentant des couplages complexes entre phénomènes thermiques, hydriques et mécaniques. Seule, ses propriétés dépendent principalement de la pression, de la température et du degré de saturation. A cause de la complexité de son comportement et de ses couplages, la modélisation théorique est difficile; les modèles nécessitent des hypothèses et des simplifications an de réduire le nombre de paramètres associés et pour les implémenter. De plus, il n'est pas toujours possible d'obtenir les paramètres expérimentalement. Ces difficultés proviennent entre autres de la non saturation du matériau, des longs temps d'expérimentation, et parfois de la température élevée qui peut détériorer les outils de mesure.

La complexité des modèles est augmentée lorsqu'on travaille en milieu non saturé, car alors le système est triphasique et le comportement mécanique devient encore plus compliqué.

Des campagnes d'essais ont donc été menées pour déterminer des paramètres globaux (Börgesson et al., 2001) afin d'effectuer des benchmarks numériques (Barnel et al., 2004 ; Rutqvist et al., 2001a ; Rutqvist et al., 2001b ; Rutqvist et al., 2002) et confronter ainsi les modèles. Les modèles les plus utilisés sont celui de Coussy (2004) et le BBM en formulation THM (Gens et al., 2002), même s'il en existe d'autres aussi performants, voir par exemple Kolmayer et al., (2004). Ils ont donné naissance à des variantes, comme par exemple Collin et al., (2002) pour le BBM ou Aublivé-Conil, (2003) pour Coussy.

3.3.4. Comportements chemo-hydro-mécaniques

Les phénomènes de transport en milieu poreux et de pression osmotique sont à la source des études des comportements CHM. Même si nous n'utiliserons pas tous ces aspects dans le modèle, leur connaissance est nécessaire, en particulier pour permettre au modèle THCM de s'y adapter.

Le transport d'espèces chimiques est un thème vastement étudié. Les modèles sont généralement constitués d'une base HM sur laquelle viennent se greffer des équations de transport. D'une manière générale, les modèles de transport considèrent comme variables et paramètres principaux les concentrations des composants et le coefficient de diffusion de Fick, en accord avec les équations de transport usuelles. La pertinence du modèle proposé réside alors dans la finesse de la description du mouvement des particules et dans la manière dont elles sont considérées. Par exemple, dans le milieu cimentier, on utilise souvent la concentration en calcium dans le béton et dans la solution qui est en contact avec le ciment (Gerard et al., 1998 ; Ulm et al., 1999b). D'autres définitions pour les concentrations peuvent être données, en fonction de leur nature, de leur localisation, etc. Hantush et Govindaraju (2003) proposent ainsi un modèle de transport pour des sols à double porosité. Le problème dans l'utilisation de ces modèles réside dans le nombre de leurs paramètres - et donc dans la capacité à les déterminer- qui double voire triple à chaque fois que l'on ajoute une espèce chimique (cf. par exemple : Li et al., 2000 ; Quintard et Whitaker, 1996). Il en va de même pour les équations caractéristiques. Cette méthodologie est efficace lors qu'on limite le nombre d'espèces migrantes. Or ce n'est pas le cas pour l'argile. Aussi le modèle THMC à établir doit pouvoir s'adapter au nombre de constituants transportés.

Dans (Bennethum et al., 2000), une théorie thermodynamique incluant les potentiels chimiques, est développée pour modéliser le gonflement des milieux poreux. C'est une théorie intéressante parce qu'elle est cohérente : ce n'est pas un modèle HM augmenté de quelques équations de chimie. Cependant, le comportement de l'argile est trop complexe pour pouvoir l'y adapter, en particulier pour l'aspect mécanique, puisqu'il est vu de la même manière que Groot et Mazur (1984) qui est à la base de toute la théorie de Coussy (2004). Cependant, nous pouvons retenir de cette étude l'importance des phénomènes diffusifs, pilotés par les déférences de potentiel chimique, et caractérisés par le coefficient de diffusivité. De plus, la quantité importante de paramètres difficilement accessibles exclut son utilisation dans la présente théorie.

Les phénomènes de pression osmotique, même si négligés généralement pour l'argile, sont intéressants parce qu'ils tiennent compte du pouvoir d'adsorption du matériau utilisé et déploient des moyens théoriques qui traitent à la fois de la mécanique et de la chimie. Le modèle LHG, défini dans Loret et al. (2002), considère les interactions entre trois espèces : les particules d'argile, d'eau et de sel. Le gonflement osmotique est alors traduit comme la migration des molécules d'eau et de sel contenues dans les pores vers les espaces inter-lamellaires de l'argile. Les variables utilisées sont les masses des composants et leur potentiel chimique. Ce modèle est donc à retenir puisqu'il met les phénomènes chimiques, hydriques et mécaniques sur un même plan.

Les modèles présentés sont valides pour des milieux poreux saturés. A leur décharge, il n'existe pas d'expériences pour des réactions chimiques concernant l'argile en milieu non saturé. De plus, travailler en milieu saturé nécessite moins de moyens. Cela permet donc l'accès à plus de données. Ainsi, même les modèles HM-C attendent une pleine validation, plus satisfaisante que deux validations séparées, une pour la partie HM, l'autre pour la partie chimique. Il faut ajouter à cela l'impact des réactions chimiques dans l'argile : comme nous le verrons par la suite, les phénomènes de transport ont des temps caractéristiques suffisamment longs pour rendre négligeable la période de résaturation de la roche.

Même si les modèles abordés dans cette partie ne sont pas utilisables directement, ils sont très utiles quant à l'importance à accorder aux différentes variables du problème, et à leur nombre.

3.4. Synthèse

Cet aperçu du panorama des problèmes liés au contamination des sols par produits chimiques soulève des pistes de réflexion, et permet de dégager des arguments quant à la nécessité d'un modèle couplé CHM pour l'argile.

Le premier point est qu'il existe un grand nombre de phénomènes. La contamination des sols est de loin l'une des problématiques les plus vastes rencontrée depuis longtemps. Elle rassemble mécaniciens, chimistes, géologues, numériciens, géochimistes, minéralogistes, thermiciens, etc. Les profils sont différents et chacun essaie d'adapter ses compétences pour décrire et expliquer les phénomènes. Cela a donné naissance à de nombreuses collaborations entre chercheurs, laboratoires et institutions nationales. L'application scientifique de cela doit donc se traduire par un même type de comportement : elle doit être globale, précise, et rigoureuse. Elle doit ouvrir une fenêtre vers les différentes disciplines impliquées, et tenir compte des points de vue du plus grand nombre possible de disciplines. C'est pourquoi le modèle à établir doit englober un grand nombre d'aspects.

Aussi, rassembler les effets hydriques, mécaniques et chimiques constitue une première étape dans cette idée de pluralité. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser une formulation qui a l'avantage de considérer les différents aspects de la physique dès ses bases. Cela explique aussi la nature théorique du modèle, qui présente d'autres applications que le couplage chemo-hydro-mécanique

Le second point est la prise en compte des couplages. Leur importance a conditionné l'élaboration du modèle. Une des lignes de conduite fut de tous les considérer, quelle que soit leur importance, des simplifications pouvant être faites par la suite.

D'un point de vue plus pragmatique, les comportements CHM sont déjà modélisés avec précision et robustesse. Pour enrichir l'étude de la problématique, il est nécessaire d'y ajouter les phénomènes chimiques afin de reproduire plus précisément le comportement du sol.

3.5.Modèle Constitutif chemo-hydro-mécanique pour les sols non saturés

3.5.1.Concept de contrainte effective pour les milieux poreux non saturés.

Les sols non saturés sont des matériaux poreux à trois phases, la différence entre la pression de l'eau interstitielle et la pression de l'air des pores est nommée succion matricielle à l'échelle macroscopique. Il a été bien reconnu que la succion matricielle a un double effet sur le comportement mécanique des sols non saturés en modifiant l'état de contrainte effective et la pression apparente de pré-consolidation du squelette solide (Gallipoli et al., 2003).

La contrainte effective est une combinaison des contraintes appliquées de manière externe et de la pression interne de la ou des phases fluides et permet la conversion d'un milieu poreux multi-phase en un continuum monophasé mécaniquement équivalent, permettant ainsi l'application des principes de la mécanique des solides continus milieux poreux déformables (Borja, 2006; Borja & Koliji, 2009 ; Gens. A, 2010 ; Khalili et al., 2010 ; Lu N et al., 2010; Lu N et al., 2014 ; Nuth et Laloui, 2008). Sans perte de généralité, nous adoptons la contrainte effective généralisée (Gens. A, 2010 ; Nuth et Laloui, 2008) pour décrire l'état de contrainte du squelette solide de sols non saturés.

Nous nous référons à Nuth et Laloui (2008), Gens (2010), et Lu et al. (2014) pour une revue complète de la littérature et le nouveau développement sur le sujet. Le stress effectif généralisé est défini comme suit :

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} + [(1 - \bar{S}_r)p_a + \bar{S}_r p_w]\delta_{ij} \tag{3.1}$$

où σ'_{ij} est le tenseur de contrainte effectif de Cauchy, σ_{ij} est le tenseur de contrainte total de Cauchy, p_a et p_w sont respectivement la pression d'air interstitielle et la pression d'eau interstitielle, δ_{ij} est le delta de Kronecker et $\bar{S}_r$ est le degré de saturation effectif. Le degré de saturation effectif (Lu et al., 2010) est défini comme suit:

$$\bar{S}_r = \frac{S_r - S_1}{S_2 - S_1} \tag{3.2}$$

Où S_r est le degré de saturation, S_1 et S_2 sont le minimum et le maximum de saturation d'un sol non saturé.

Les équations constitutives sont exprimées en fonction des taux des variables suivantes: contrainte effective isotrope ;

$$p^{'} = \sigma_{ij}^{'}/3 \tag{3.3}$$

déviateur de contrainte ;

$$q = \sqrt{3/2 s_{ij} s_{ij}} \tag{3.4}$$

déformation volumétrique ;

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{ij} \tag{3.5}$$

et le déviateur de déformation ;

$$\varepsilon_q = \sqrt{2/3 e_{ij} e_{ij}} \tag{3.6}$$

où s_{ij} et e_{ij} se rapportent respectivement au déviateur de contrainte et de déformation.

La compaction est supposée positive. La succion est définie par la différence entre la pression d'air et la pression d'eau ($s \geq 0$). La concentration massique est le ratio de la masse de contaminant et de la masse totale de fluide, normalisé par une valeur de référence ($c \leq 1$). Dans la formulation exposée ci-dessous, le tenseur des contraintes désigne alternativement la contrainte nette (différence entre contrainte totale et pression d'air), dans le cas de conditions non saturées, ou la contrainte effective dans le cas d'une saturation totale. Le taux de déformation se décompose en une partie élastique (réversible) et une partie plastique (irréversible).

3.5.2.Formulation du modèle chemo-elasto-plastique

Dans cette section, nous adoptons un modèle chemo-élasto-plastique pour l'argile formulé à partir de la théorie classique de la plasticité et de données expérimentales, qui peut caractériser les effets chimiques sur le comportement mécanique de l'argile (Hueckel, 1997 ; Liu et al., 2005 ; Zhang et al., 2008). Ces effets chimiques peuvent être générés par l'action de cations dissous ou de liquides organiques à faible concentration (Liu et al., 2005).

Ainsi, la formulation générale non locale du modèle chemo-plastique présenté ici peut être adaptée pour résoudre des applications spécifiques. Nous supposons un seul flux de contaminant organique dans l'argile. L'intensité de la contamination chimique est quantifiée par la concentration en masse du produit chimique (Hueckel, 1997), qui peut s'écrire comme suit:

$$c = \frac{m_c}{m_f} \tag{3.7}$$

Où (c) est la concentration en produit chimique, m_c est la masse du produit chimique et m_f est la masse totale du fluide. La déformation totale peut être décomposée en une partie élastique et une partie plastique.

3.5.3. Comportement élastique

La loi élastique est modifiée par rapport à la relation classique pour les sols, en ajoutant un terme représentant l'expansion volumétrique élastique générée dans l'argile lorsqu'il est en contact avec un contaminant organique à la concentration *c*. La loi chemo-élastique peut être exprimée sous forme incrémentale. La partie élastique peut être décomposée en contributions mécanique et chimique. L'estimation de la déformation plastique volumétrique pour les états d'écoulement plastique, est basée sur le principe d'additivité pour les petites déformations, qui se lit comme suit :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_v^e + \varepsilon_v^P = \varepsilon_v^{m,e}(p') + \varepsilon_v^{c,e}(c) + \varepsilon_v^P(p';c) \tag{3.8}$$

L'expansion chimique dans la partie élastique peut être obtenue comme une différence entre la déformation totale (mesurée expérimentalement) et la déformation induite mécaniquement et dépendante de la contrainte,

$$\varepsilon_v^{c,e}(c) = \varepsilon_v - \varepsilon_v^e(p') \tag{3.9}$$

Où la déformation volumétrique induite mécaniquement est

$$\varepsilon_v^e(p') = \frac{\kappa}{1+e_0} ln \frac{p'}{p_0'} \tag{3.10}$$

La déformation totale lit,

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^P = \varepsilon_{ij}^{m,e} + \varepsilon_{ij}^{c,e} + \varepsilon_{ij}^{s,e} + \varepsilon_{ij}^P \tag{3.11}$$

Où ε_{ij} est le tenseur de déformation total, ε_{ij}^eest le tenseur de déformation élastique total, ε_{ij}^P est le tenseur de déformation plastique total, $\varepsilon_{ij}^{m,e}$ est le tenseur de déformation élastique mécanique, et $\varepsilon_{ij}^{c,e}$ est le tenseur de déformation élastique chimique, et $\varepsilon_{ij}^{s,e}$ est le tenseur de déformation élastique de succion. Le modèle élastique mécanique peut être exprimé par

$$\sigma'_{ij} = C^{e}_{ijkl}\varepsilon^{P}_{kl} \tag{3.12}$$

Où C^{e}_{ijkl} est le tenseur de rigidité élastique, supposé indépendant de la concentration en contaminant et défini comme

$$C^{e}_{ijkl} = 2G\delta_{ik}\delta_{jl} + \left[\frac{(1+e)}{3\kappa}\sigma_{mm} - \frac{2}{3}G\right]\delta_{ij}\delta_{kl} \tag{3.13}$$

Où G est le module de cisaillement élastique, e est le ratio des vides, et κ est le coefficient élastique volumique.

La déformation élastique induite par une variation de succion est définie par

$$\varepsilon^{s,e}_{ij} = \frac{1}{3}\frac{\kappa_s}{(1+e)}\frac{\dot{s}}{(s+P_{at})}\delta_{ij} = h^{e}_{ij}\dot{s} \tag{3.14}$$

Où P_{at} est la pression atmosphérique et κ_s est le paramètre de rigidité élastique défini dans le modèle d' Alonso-Gens. Cette déformation isotrope est contractante pour une augmentation de succion s (séchage) et dilatante pour une diminution de la succion (mouillage).

La déformation chimique élastique est également isotrope

$$\varepsilon^{c,e}_{ij} = -\frac{1}{3}\beta c\delta_{ij} = l^{e}_{ij}c \tag{3.15}$$

Où β est le coefficient d'expansion chimique défini par Hueckel (1997).

$$\beta = -F_0\beta_0\, exp[\beta_0(1-c+ln\,c)]\left(\frac{1}{c}-1\right) \quad ou \quad \beta = \beta_0\varepsilon^{c;e}_{v}\,(1/c-1) \tag{3.16}$$

Où F_0 et β_0 sont des constantes du matériau en fonction du sol et du type de contaminant.

La déformation chemo-élastique est proposé de le représenter comme une fonction exponentielle de concentration sous la forme.

$$\varepsilon^{c;e}_{v} = F_0 exp[\beta_0(1-c+ln\,c)] \tag{3.17}$$

La déformation plastique est décrite suivant la théorie de la plasticité avec durcissement/adoucissement. Le critère de plasticité s'écrit

$$f(\sigma_{ij}\,,\theta) \leq 0 \tag{3.18}$$

où θ est une variable interne dépendant de la déformation plastique, de la succion et de la concentration de contaminant. Pendant un chargement plastique, la fonction de plasticité f vérifie la condition de cohérence.

L'évolution de la variable interne θ est décrite par la loi générale de durcissement/adoucissement.

$$\dot{\theta} = \frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon^P} \dot{\varepsilon}^P + \frac{\partial \theta}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial \theta}{\partial c} \dot{c} \tag{3.19}$$

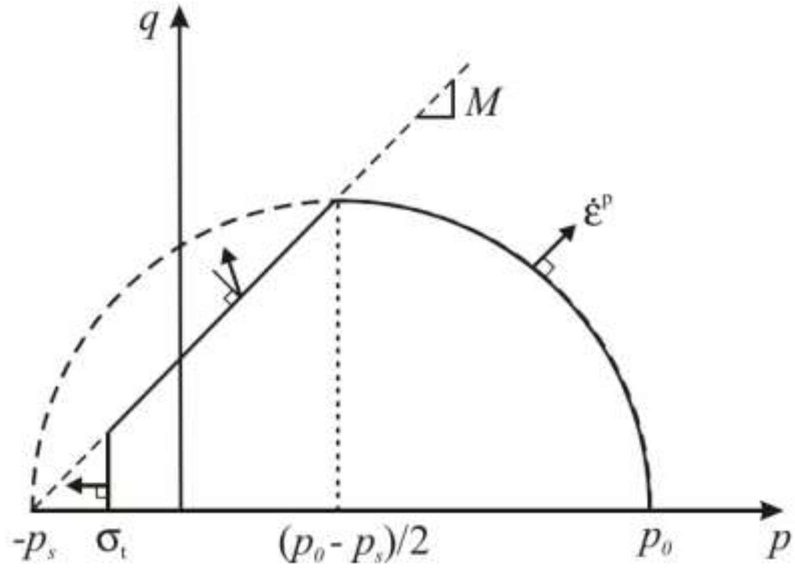


Figure 3.1 : Surface de plasticité dans le plan de contraintes (q, p)

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{p} = \lambda \frac{\partial g}{\partial \sigma'_{ij}} \tag{3.20}$$

où g est le potentiel plastique et λ est le multiplicateur plastique.

3.5.4. Comportement Plastique

On considère trois mécanismes plastiques: effondrement des pores (pore collapse) ou compaction plastique, rupture par frottement avec dilatation éventuelle, et rupture en traction. Ces trois mécanismes sont représentés par trois modèles plastiques avec les critères de plasticité suivants

$$f_1 = q^2 + M^{\,2}(p + p_s)(p + p_0) = 0;\ p > (p + p_0)/2 \tag{3.21}$$

$$f_2 = q + M(p + p_s) = 0;\ \sigma_t < p < (p_0 + p_s)/2 \tag{3.22}$$

$$f_3 = p + \sigma_t = 0 \tag{3.23}$$

Où p_0 est la pression de pré-consolidation, p_s est une mesure de la cohésion ($p_s \geq 0$), σ_t est la résistance à la traction, et M est un paramètre relié à l'angle de frottement et fonction de l'angle de Lode comme décrit par Van Eekelen (1980).

$$M = \frac{6\, sin\,\varphi}{(3 - sin\,\varphi)} \tag{3.24}$$

Les invariants des contraintes p et q sont définit comme suit : $p^{'} = \sigma_{ij}^{'}/3$ et $q = \sqrt{3/2 s_{ij} s_{ij}}$, où s_{ij} est la partie déviatorique du tenseur de contrainte. Dans le plan des contraintes (q, p), f_1 est représentée par une ellipse qui intercepte l'axe p en $-p_s$ et p_0 (voir Fig. 1). La fonction de plasticité f_2 est représentée par une ligne droite de pente Met d'intercepte sur l'axe $p, -p_s$. Le critère de rupture en traction $f_3 = 0$ est représenté par une ligne verticale sur la figure (3.1).Le modèle de rupture en traction est un modèle de plasticité parfaite avec une loi d'écoulement associée.

Dans le cas d'une rupture de type cohésive-frottante, les déformations plastiques se développent selon une loi d'écoulement non-associée. Le potentiel plastique a la même forme que l'équation (3.24) avec M remplacé par M', ce dernier paramètre représentant la dilatance. La variable interne p_s de l'équation (23), qui est reliée à la cohésion, varie selon une loi linéaire en fonction de la succion et de la concentration.

$$p_s = p_s^* + k_s s + k_c c \tag{3.25}$$

où k_s $(k_s \geq 0)$ et k_c $(k_c \leq 0)$ sont de s costants, et p_s^* est la valeur du paramètre p_s en condition saturée $(s = 0)$ et pour un état chimique neutre $(c = 0)$. La loi de durcissement/adoucissement (25) est illustrée sur la figure (3.2).

La loi de durcissement/adoucissement pour le modèle d'effondrement des pores est présentée ci-dessous.

3.5.5. Loi de durcissement/adoucissement pour le modèle d'effondrement des pores (pore collpase)

Le modèle d'effondrement des pores est basé sur le modèle de Cam clay. La surface de plasticité f_1 est elliptique, la loi d'écoulement est associée, et la variable interne p_0 varie en fonction de la composante volumétrique de la déformation plastique. Les effets de succion et de concentration chimique sur la variable interne p_0 sont décrits par

$$p_0(s,c) = p_c S(c) \left(\frac{p_0^*}{p_c}\right)^{\frac{\lambda(0)-\kappa}{\lambda(s)-\kappa}} \tag{3.26}$$

Où p_c est une pression de référence, p_0^* est la pression de pré-consolidation pour $s = 0$ et $c = 0$, et $\lambda(0)$ est le coefficient de compression à zéro succion. Le coefficient de compression $\lambda(s)$ est une fonction décroissante de la succion s.

$$\lambda(s) = \lambda(0)\,[(1-r)\exp(-\beta' s) + r] \tag{3.27}$$

Où r est une constante qui représente la rigidité maximum de l'argile (à grande succion), et β' est une constante qui contrôle l'augmentation de rigidité avec une augmentation de succion, comme défini dans le modèle d' Alonso-Gens. Pour une valeur de concentration nulle, l'équation (27) définit la courbe Chargement-Effondrement (Loading-Collapse, LC) représentée sur la figure (3.2- a).

La fonction d'adoucissement chimique est de la forme suivante (Hueckel, 1997)

$$S(c) = exp(-ac) \tag{3.28}$$

Où (a) est une constante représentant l'intensité d'adoucissement chimique. La ligne d'adoucissement chimique (CHemical Softening, CHS) est tracée sur la figure (3.2- b).

Le paramètre p_0^* obéit à la loi de durcissement volumique

$$\dot{p}_0^* = \frac{1+e}{\lambda-\kappa} p_0^* \dot{\varepsilon}_v^p e \tag{3.29}$$

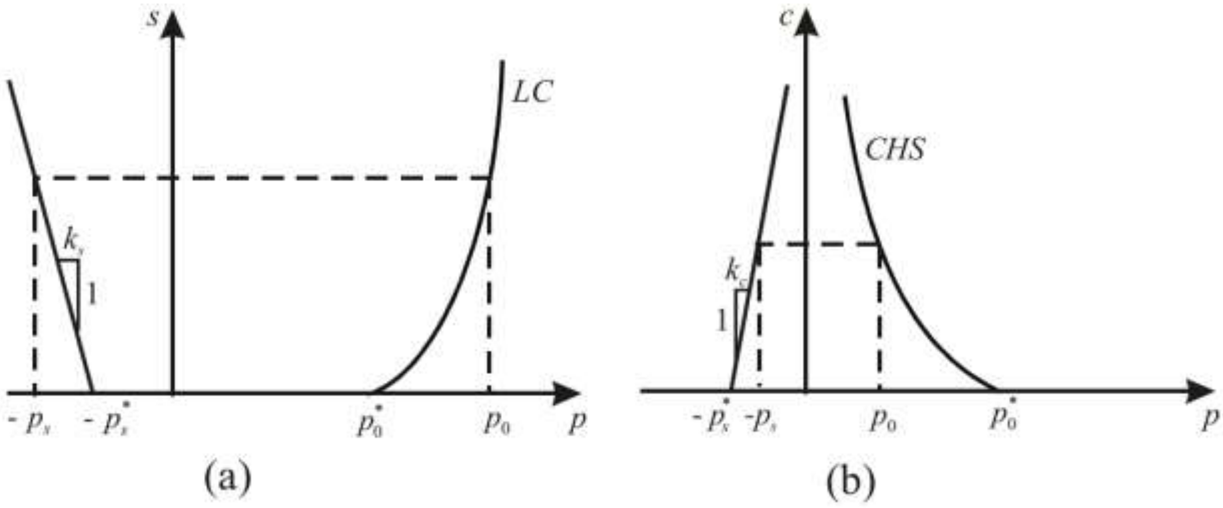


Figure 3.2: Surface de plasticité: a) dans le plan (s, p); b) dans le plan (c, p).

3.6. Conclusion

Un modèle chemo-hydro-mécanique pour sols partiellement saturés a été présenté, qui se base sur la formulation de Collin (2003) et sur le concept d'adoucissement chimique proposé par Hueckel (1997). Pour modéliser la dégradation chimique des propriétés de résistance, un mécanisme d'adoucissement chimique est introduit sous forme d'une loi de décroissance linéaire de la cohésion en fonction de la concentration de contaminant. Cependant, l'effet de ce mécanisme n'a pas été considéré dans les exemples présentés dans ce papier. Les deux exemples numériques discutés démontrent les capacités du modèle. Il apparaît clairement que les deux types de sollicitations environnementales, variation de succion et variation des propriétés chimiques du fluide contenu dans le sol, jouent un rôle important vis-à-vis de l'apparition de déformations significatives dans le sol, ou bien, dans le cas où ces déformations sont empêchées, de contraintes de l'ordre de celles généralement imposée lors de sollicitations mécaniques.

D'après les auteurs, des expériences visant à étudier les effets combinés des variations de succion et de concentration de contaminant n'ont pas encore été reportées dans la littérature. Le modèle proposé peut être utilisé pour concevoir ce type d'expérience en laboratoire, ou à fortiori, des expériences de terrain. L'influence des propriétés chimique du fluide sur la succion doit également être investigué.

Chapitre 4

MATÉRIAUX UTILISÉS ET PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

Chapitre 4.

Matériaux utilisés et programme expérimental

4.1. Introduction

Ce chapitre traite de la caractérisation de base des matériaux utilisés et des expériences réalisées au cours de l'étude. Plusieurs propriétés de base des matériaux utilisés ont été obtenues par des expériences et plusieurs autres ont été recueillies dans la littérature. plusieurs autres expériences ont été réalisées pour étudier le comportement mécanique des argiles sous l'effet des produits chimique, bien que les mécanismes réels puissent ne pas se produire sur le terrain.

Le programme expérimental est réalisé sur des échantillons des argiles considérés représentatifs des sols dans cette zone d'étude. Ces argiles n'avaient jamais fait l'objet d'une étude structurale et minéralogique permettant la connaissance de leur nature. Les échantillons récoltés à partir des carottes des sondages ont été traités et analysés par les méthodes analytiques classiques de caractérisation des argiles et minéraux argileux à savoir, les essais d'identification géotechniques habituels, identifications Petrographic (XRF, XRD, MEB) et Analyse chromatographique, des essais de couplage chimique ont été réalisés avec un liquide organique (hydrocarbure léger : benzène) à différentes concentrations. Cette étape présente un protocole expérimental basé sur une série d'essais habituels de consolidation uniaxiale et un essai oedométrique spécifique, réalisés dans des conditions de saturation contrôlée et en présence de contaminants chimiques. Les essais ont été réalisés d'abord en l'absence de liquides chimiques, c'est-à-dire en présence d'eau uniquement, et ensuite sous l'influence du polluant, sous différentes pressions. En outre, une série d'essais de cisaillement a été réalisée à l'aide d'une boîte de cisaillement droite dans les mêmes circonstances.

Les aspects liés aux changements de la composition chimique du matériau et aux effets possibles de la température ne sont pas pris en compte dans cette étude.

4.2. Géographie physique et géologie de la région

4.2.1. Situation géographique de la région d'étude

La région d'étude est située au Nord -Est de l'Algérie se trouve dans la ville de Constantine, située au nord-est de l'Algérie. Cette région située sur les 36° 17'00" au nord de l'équateur, et 6° 37'00" à l'est de la ligne de Greenwich, soit une superficie de 231,63 km². L'altitude est comprise entre 400 m et 1200 m du niveau moyen de la mer. La ville de Constantine est fortement touchée par les risques de glissement de terrain, en raison de ses conditions géomorphologiques, géologiques, climatiques et sismotectoniques. (Figure 4.1).

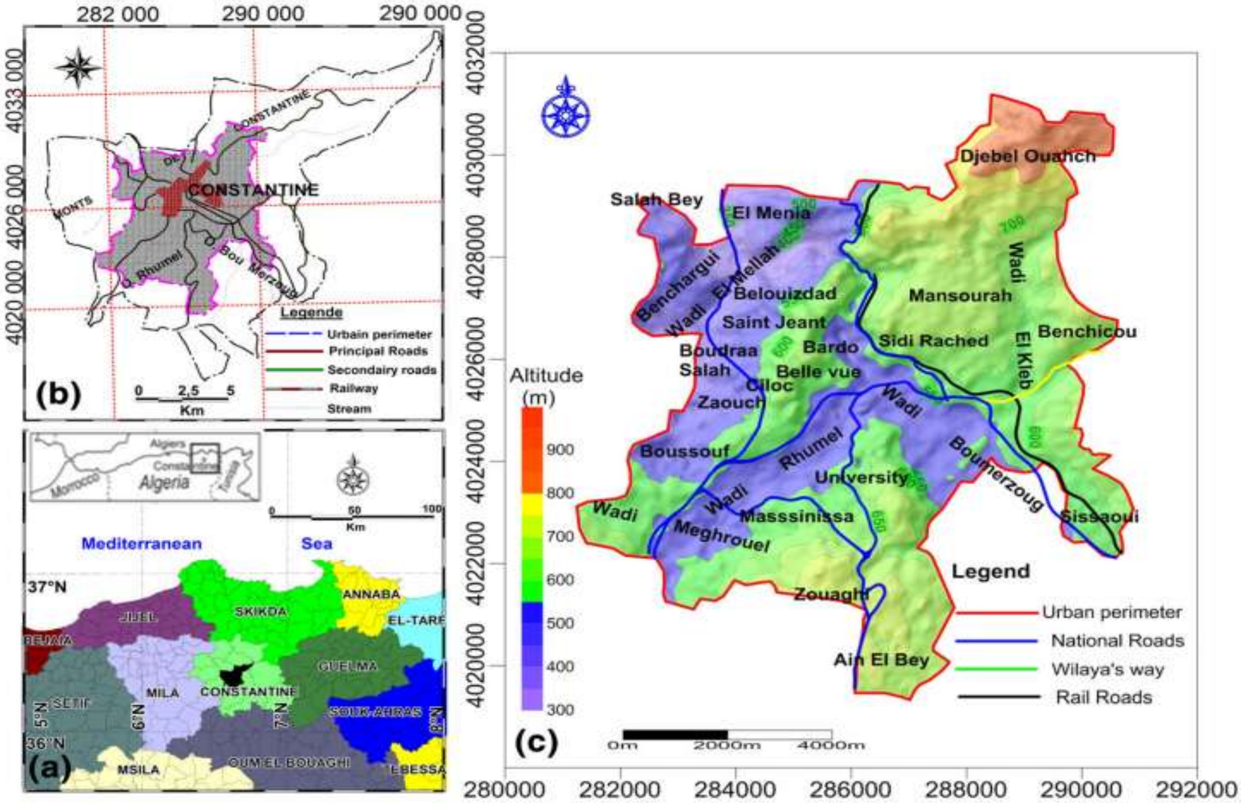


Figure 4.1 : Localisation de la région d'étude (Bourenane et al., 2016).

4.2.2. Géomorphologie

La géomorphologie de la région de Constantine est très complexe, elle est liée d'une part à l'existence de plusieurs nappes de charriage, caractérisé par des faciès varie d'âge miopliocène (remblais, argile, marnes, sable conglomérat, grés), et les dépôts quaternaire (alluvions, travertin etc.).

Et d'autre part à un façonnement tectonique. la région de Constantine appartient à la zone montagneuse du nord-est de l'Atlas des Tellean, qui se caractérise par un relief contrasté combinant montagnes, plateaux, collines et rivières les plaines. L'altitude varie de 300 à 1000 m et diminue du nord-est au sud-ouest (Figure 4.2).

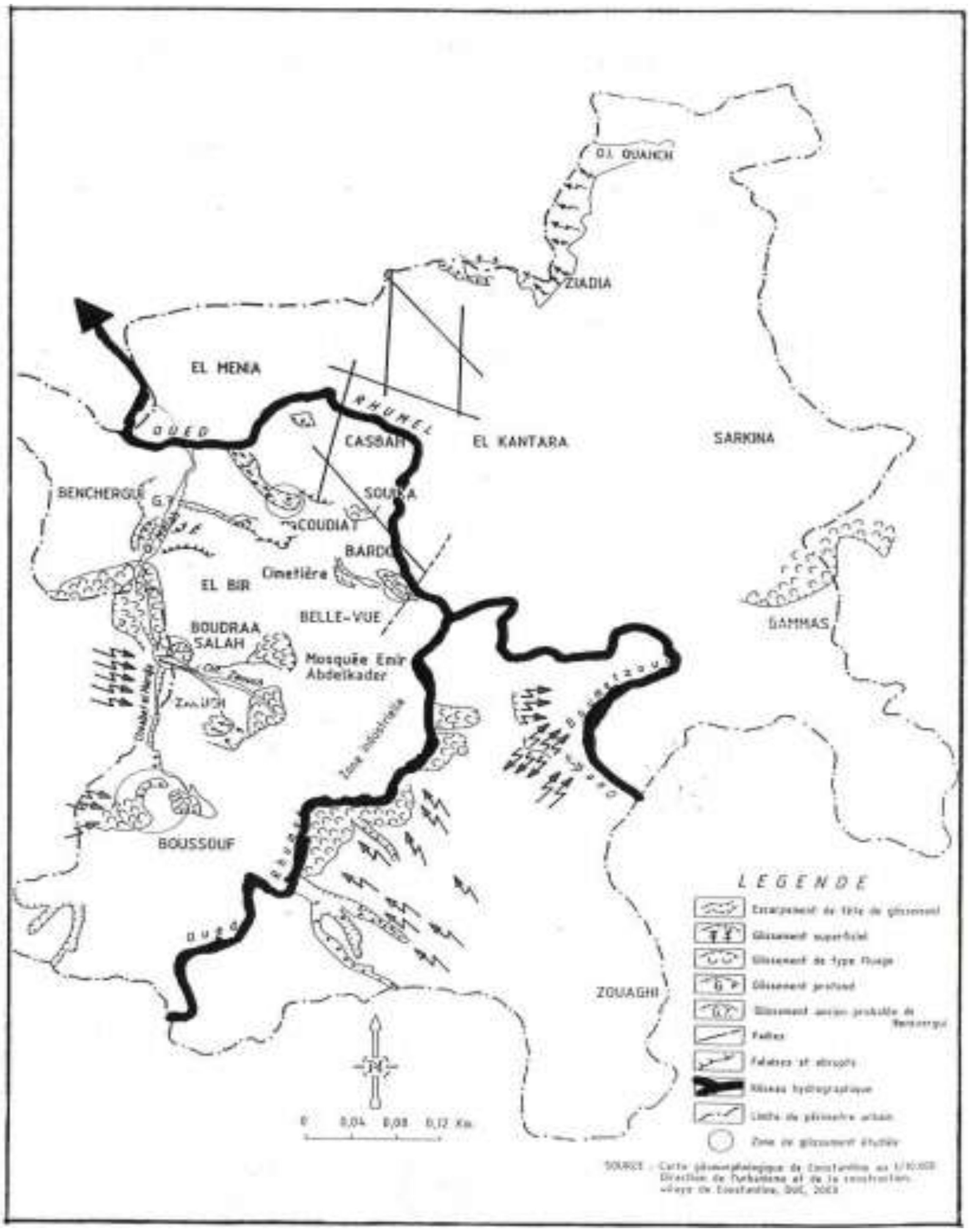


Figure 4.2 : Carte géomorphologique de Constantine (1/10000) (Bourenane et al., 2016).

4.2.3.Le Climat

La région de Constantine est soumise à un régime climatique double : - Au Nord: c'est un régime subhumide avec des précipitations moyennes annuelles dépassant le plus souvent les 600 mm. - Au Sud: c'est plutôt un régime semi-aride qui l'emporte avec une pluviométrie moyenne annuellele plussouvent en dessous des 600 mm. La combinaison des précipitations et des températures permet de définir des domaines bioclimatiques. C’est grâce à un tracé sur un climagramme combinant Q (quotient pluviothermique d’Emberger) en ordonnée et m (moyenne des températures minimales du mois le plus froid) en abscisse, on trouve que Le climat de la région d’étude est du type semi-aride (300-350 < P < 550-600 mm) .Ce climat est caractérisé par une alternance de saisons sèches (juin à septembre) et de saisons humides (octobre à avril), avec une chaleur de 25-45° en été et un froid de 0-12° en hiver (Figure 4.3).

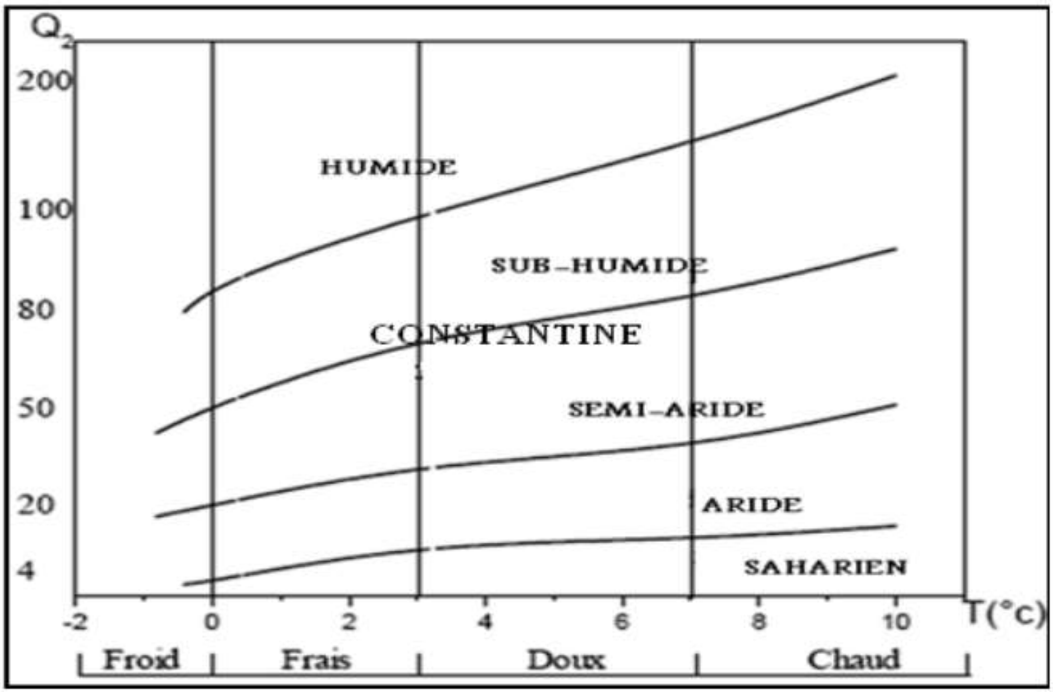


Figure 4.3 : Climagramme d’Emberger de la région de Constantine (Bourenane et al., 2016).

4.2.4.Géologie de la région

Géologiquement, la région de Constantine appartient au domaine extérieur de la chaîne de l'Atlas des Tells, une partie des Alpes nord africaines (Maghreb). La formation lithologique la plus répandue est le Miocène sablo-argileux et conglomérats, Cette formation couvre une grande partie de l'ouest de cette région et occupe 43,24% de la zone. Les formations

présentées dans la partie orientale de la zone d'étude sont les formations calcaires lacustres quaternaires, les terrasses alluviales anciennes quaternaires, les marnes calcaires telliennes (Crétacé- Éocène), les calcaires néritiques (Cénomanien-Turonien) et les terrasses alluviales anciennes quaternaires. Les colluvions quaternaires, conglomérats et remblais épais, les terrasses alluviales quaternaires récentes, et les formations calcaires lacustres pliocènes étaient répandues dans toute la région avec un faible pourcentage. Comme le montre la figure (4.4), dans cette région, il y a un passage de pipeline d'hydrocarbure. Cette zone a une topographie compliquée (Bourenane et al., 2016) avec une grande variabilité de formation lithologique, ces conditions augmentent la possibilité de fuite dans le pipeline d'hydrocarbure.

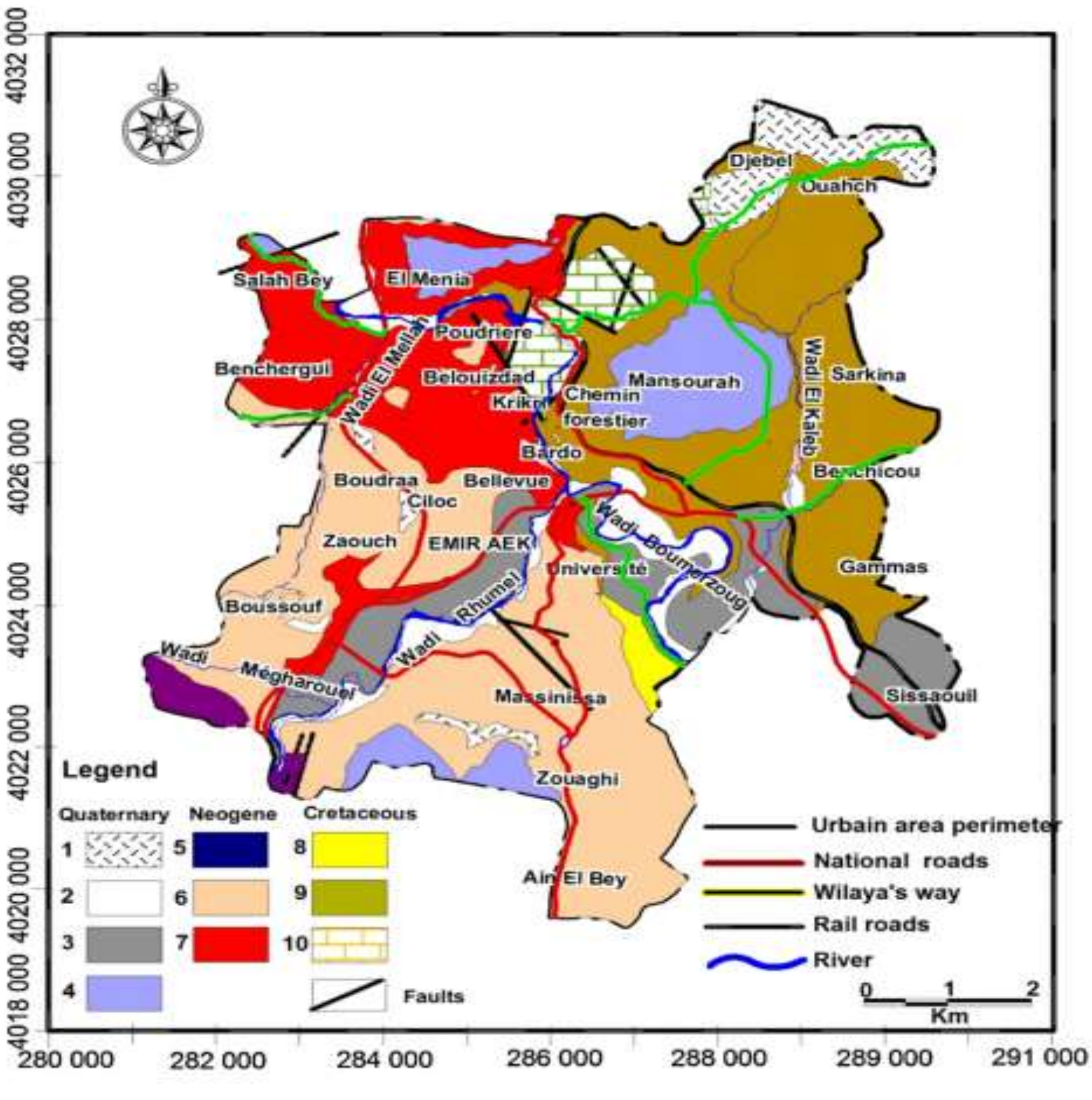


Figure 4.4 : Carte lithologique de la zone d'étude. 1 Quaternary colluviums, conglomerate and thick fill. 2 Quaternary recent alluvial terraces. 3 Quaternary ancient alluvial terraces. 4 Quaternary lacustrine calcar-eous formations. 5 Pliocene lacustrine calcareous formations. 6 Miocene marly clay. 7 Miocene conglomerates, 8 Flysh Massylian formations (Upper cretaceous). 9 Tellian Calcareous marls (Creta-ceous-Eocene).10 Neritic limestone (Cenomanian-Turonian) (Bourenane et al., 2016).

4.3. Matériaux utilisés et programme expérimental

4.3.1.Sites de prélèvement

Le site a été retenu parce qu'il comporte une zone industrielle au sein de laquelle se trouve notamment une station de raffinage du pétrole et à proximité d'habitations et d'un collège. La zone d'étude est située dans la wilaya de Constantine, au nord-est de l'Algérie. Cette zone présente une topographie complexe avec une grande variabilité de la formation lithologique. Cette région est fortement touchée par le risque de glissement de terrain en raison de ses conditions géomorphologiques, géologiques, climatiques et sismotectoniques (Bourenane et al., 2016). La position géographique du site d'échantillonnage situé à 36° 23'00" au nord de l'équateur, et 6° 75'00" à l'est de la ligne de Greenwich, selon les coordonnées UTM (Universal Transverse Mercator) est X = 297 787,52 E et Y = 4 011 806,64 N, avec une altitude de Z = 650m au-dessus du niveau de la mer. La Figure (4.5) montre l'emplacement de la zone d'étude.

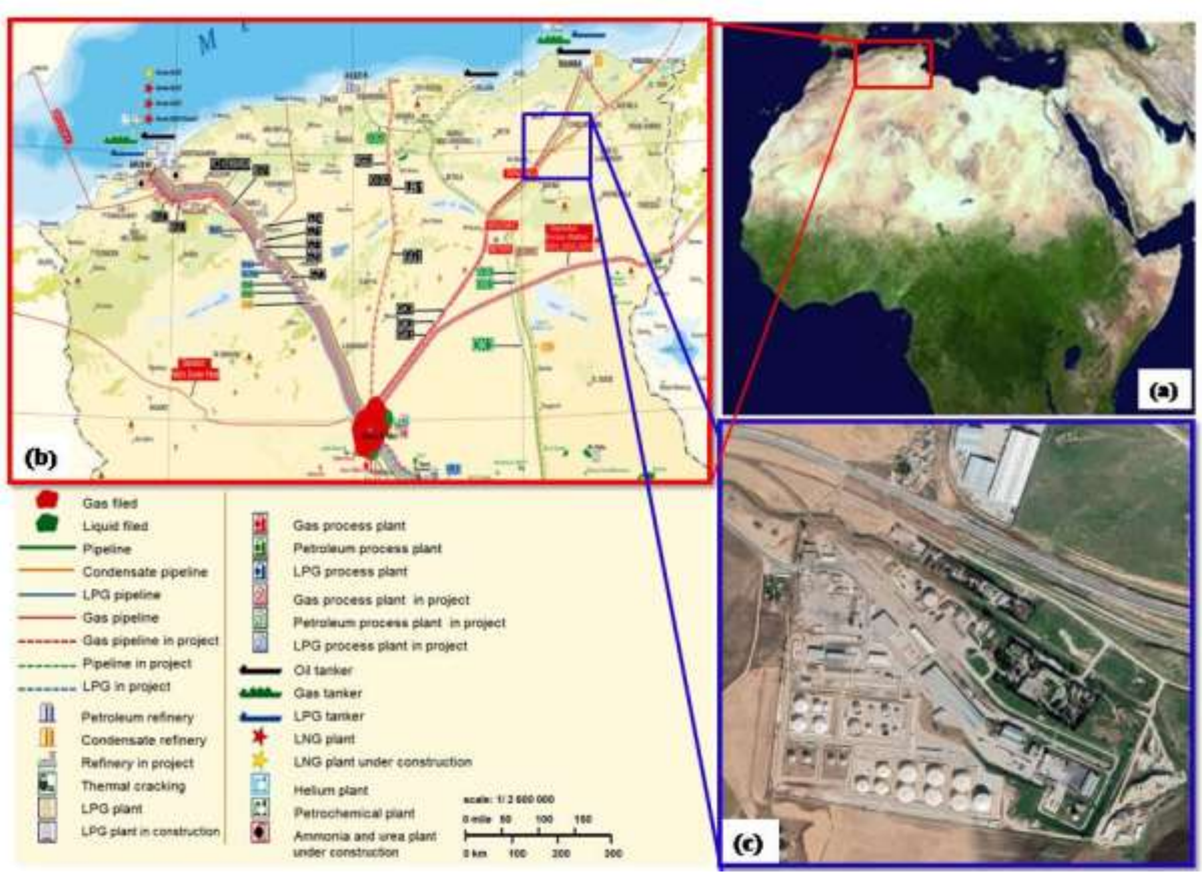


Figure 4.5 : zone d'étude : a) Situation géographique de la région de Constantine ; b) zone de passage de pipeline d'hydrocarbure, c) Station de raffinage près de la zone d'étude (Kahlouche et al., 2021).

4.3.2. Echantillonnage des argiles étudiées

L'opération d'échantillonnage a été réalisée le long du tracé du pipeline de carburant qui traverse la zone d'étude (Figure 4.6). Les échantillons de l'étude ont été prélevés près de la surface (-3 m de profondeur) à partir des carottes des sondages réalisés. Les forages ont identifié une couche homogène d'argile brun clair recouvrant des argiles schisteuses gris-brun à gris-noir. Nous avons sélectionné cinq échantillons d'argiles naturelles, ces cinq carottes d'argiles n'avaient jamais fait l'objet d'une étude structurale et minéralogique permettant la connaissance de leur nature.



Figure 4.6 : Localisation de la zone d'échantillonnage d'argiles naturelles.

4.3.3. Caractéristique des matériaux utilisés

Il est essentiel de caractériser d'abord l'argile et la solution organique de référence pour déterminer son type: propriétés physico-mécaniques, composition chimique et minéralogique. Il est également nécessaire d'étudier le rôle de la contrainte effective sur les argiles contaminées par le benzène à différentes concentrations. Les contraintes d'infiltration variables représentent un problème majeur d'interprétation. Dans ce travail, les couplages chemo-mécaniques ont été abordés en négligeant la température, non pas parce qu'elle n'est pas importante, mais parce que dans certaines études la variation de température est faible (Bui, 2014). La Figure (4.7) présente le programme expérimentale :

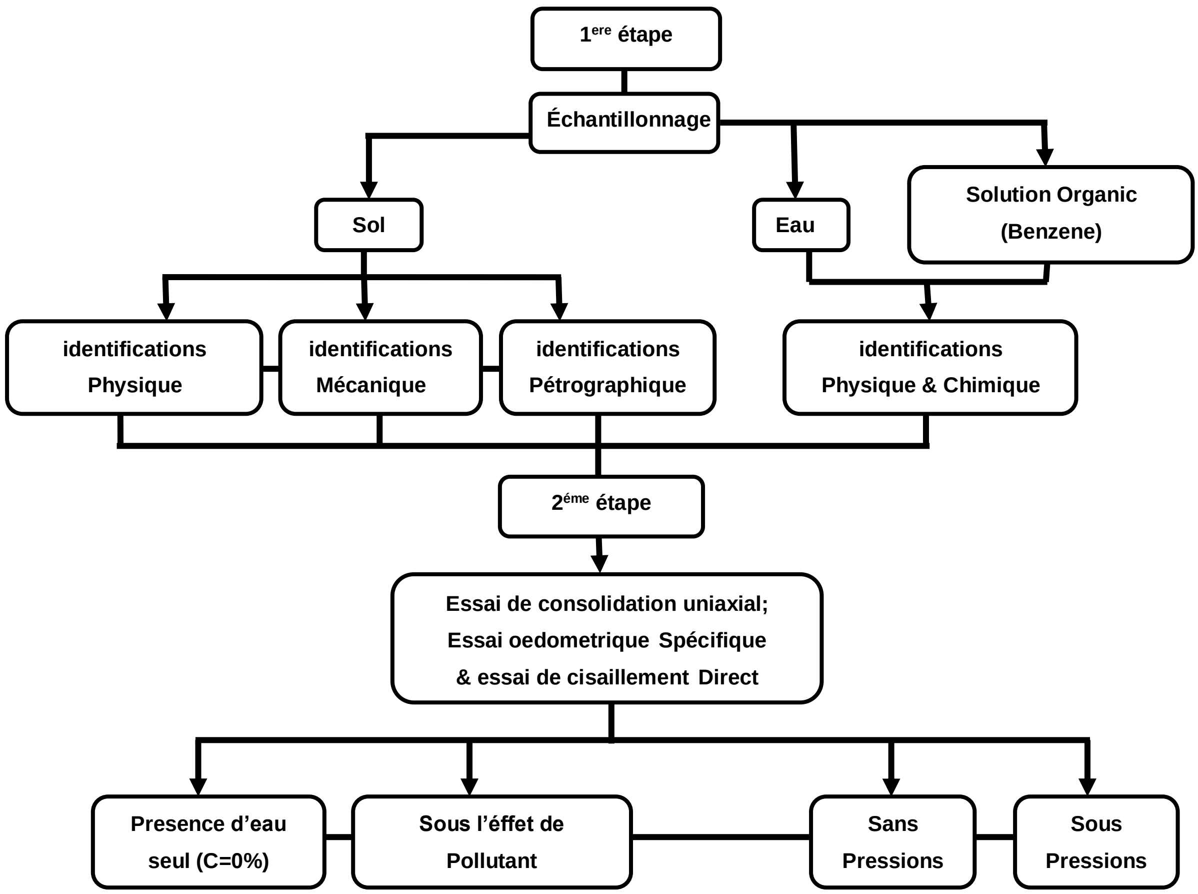


Figure 4.7 : schéma présente le programme expérimentale (Kahlouche et al., 2021).

4.3.4. Techniques de caractérisations

4.3.4.1. Caractéristiques physiques

Dans un premier temps, ils ont été analysés pour identification selon les tests géotechniques habituels. Le sol a été caractérisé en utilisant les tests ASTM courants pour les sols. Des tests de Masse volumique (ASTM D854), d'analyses granulométriques (ASTM C136), d'analyses hydrométriques (ASTM D422), de limites d'Atterberg (ASTM D4318) et de compaction proctor (ASTM D698) ont été réalisés. Les propriétés mécaniques de l'argile, à savoir l'angle de frottement interne et la cohésion, ont été déterminées à l'aide d'une boîte de cisaillement rectiligne (ASTM D3080). Les changements de volume dus au gonflement ont été identifiés par un oedomètre automatique contrôlé par ordinateur (ASTM D2435). Les tests de gonflement libre ont été effectués selon la norme (ASTM D4546). Les propriétés du sol sont également résumées dans le tableau (4.1).

4.3.4.2. Caractéristiques chimique et minéralogique

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir : La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles, la spectrométrie de fluorescence X (FRX) pour estimer leur composition chimique, L'imagerie microscopique (MEB) pour l'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Les analyses ont été réalisée à l'Unité de recherche appliquée en métallurgie du fer et de l'acier du Centre de recherche sur les technologies industrielles (ARUSM-ITRC).

4.3.4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

A. Principe

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) (Eslinger & Peaver, 1988).. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite “diffraction X sur poudre”) est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 A° (rayons X durs) et 50 A° (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ, les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de dhkl (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (Eq. 4.1) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (4.1)$$

Ou : d_{hkl} est la distance inter-réticulaire exprimé en Å. n est le nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion . λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode. θ est l'angle de diffraction (°).

La figure (4.8) illustre le principe de la Loi de Bragg.

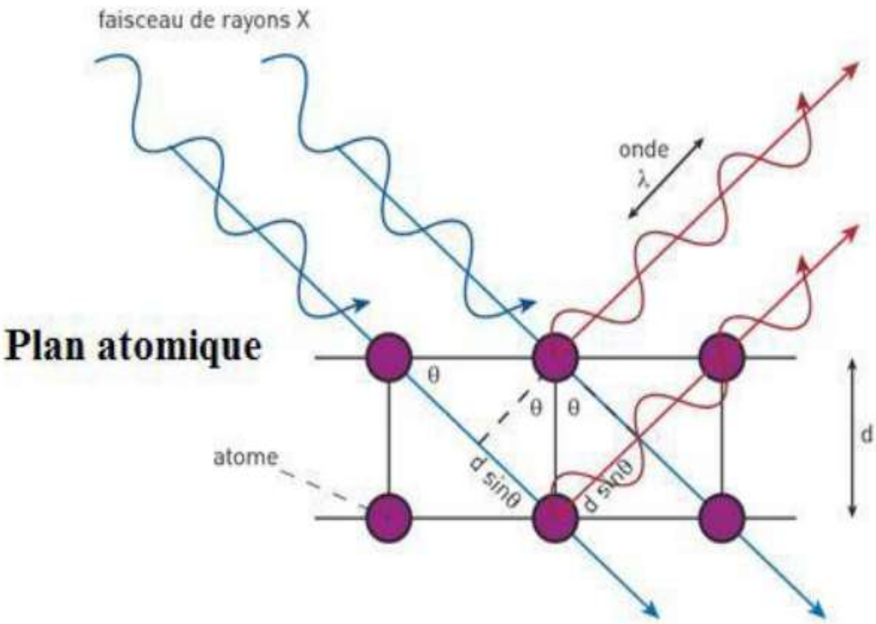


Figure 4.8 : Principe de la loi de Bragg (Eslinger & Peaver, 1988).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire (Eq. 4.2) :

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin\theta \tag{4.2}$$

La Figure (4.9) présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω. Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage (θ, 2θ).

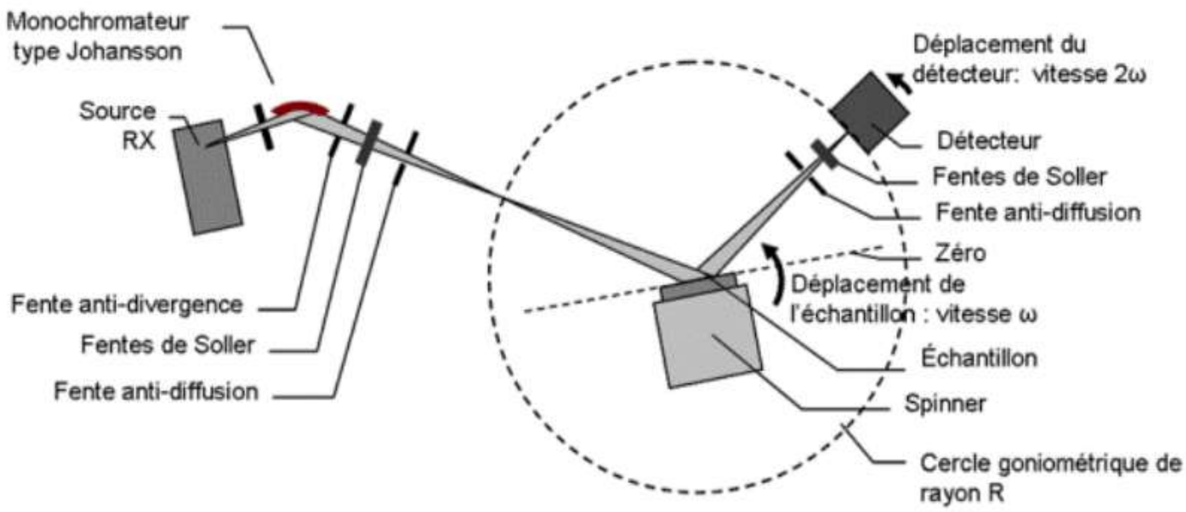


Figure 4.9: Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg (cascoin et al., 2009)

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance interréticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

B. Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert (Figure 4.10). Le diffractomètre utilise un montage θ-θ en géométrie Bragg-Brentano. Toutes les mesures sont faites sur des fractions < 2 µm avec une anticathode de cuivre Cu Kα (λCu = 0,154056 nm), une tension nominale du tube de 40 kV et un courant nominal de 30 mA, et les données ont été recueillies pour des valeurs 2θ de 7°-90°. Le logiciel X'Pert High-Score Plus V3.0 (PANalytical®) a été utilisé pour identifier les phases minérales dans chaque spectre de poudre à rayons X en comparant les pics expérimentaux aux modèles de référence PDF2.. Les poudres ont été dispersées sur des porte-échantillons en aluminium.



Figure 4.10 : Diffractomètre de Rayons X modèle Phillips Xpert-pro (ARUSM-ITRC).

C. Préparation des échantillons

Lorsque les échantillons sont massifs, ils sont concassés dans un mortier d'abiche afin de pouvoir en prélever une partie qui est ensuite réduite en poudre, la plus fine possible dans un mortier en agate. Pour les échantillons en poudre, la quantité adéquate est prélevée et broyée dans un mortier en agate. Cela permet d'obtenir une distribution aléatoire des grains dans le but d'éviter qu'ils y aient des orientations préférentielles qui se manifesteraient par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction. Cela permet également d'éviter les problèmes de micro-absorption en travaillant avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. De plus, la statistique de comptage étant liée à la quantité de matière diffractante, il est nécessaire d'utiliser le plus grand volume possible de poudre, soit environ 100 mg dans notre cas. On étale cette poudre sur une plaque cylindrique d'altuglass munie au préalable d'un ruban adhésif double face pour limiter les pertes de poudre. La disposition de la poudre est plane et l'analyse s'effectue aux conditions normales de pression et température dans un intervalle angulaire compris entre 10 et 120° par pas de 0,01°.

4.3.4.2.2. Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

A. Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaitre la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. On distingue, des plus énergétiques aux moins énergétiques, les rayons gamma, les rayons X, les Ultra Violet, la bande du visible, l'Infra Rouge. Les rayons X représentent la partie du spectre électromagnétique comprise entre 100eV et 1 Mev. L'énergie contenue dans les photons X est donc bien plus grande que celle des photons lumineux et est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes. L'énergie E et la longueur d'onde λ d'un photon sont liées par la relation ($E = h.c/\lambda$) où h est la constante de Planck ($6{,}6.10^{-34} J.s$) et c la vitesse de la lumière ($3.10^{8} m/s$).

En spectrométrie de fluorescence X, les sources de rayonnements X habituellement utilisées sont les tubes à rayons X ou les sources radioactives (surtout pour les appareils portables mais qui tendent à disparaitre avec le développement des mini-tubes). Du fait de leur énergie importante, les photons X émis par un tube ont la capacité d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X. Pour les nommer on utilise la notation de Siegbahn, on parle de raies $K\alpha, K\beta, L\alpha, L\beta$, ...

l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon d'argile a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde d'une puissance de 1 k_W (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry). Les échantillons destinés aux

analyses chimiques et minéralogiques ont d'abord été broyés en morceaux à l'aide d'un mortier, puis séchés dans un four pendant 24 heures à 105°C. Ensuite, les morceaux ont été broyés et la poudre obtenue a été tamisée à travers un tamis de 50 µm de diamètre.

B. Apparaillage

Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS) Dans ce type d'appareillage, pour identifier les différents rayons X émis par l'échantillon est intercalé sur leur trajet un cristal analyseur. Le dispositif utilise la propriété des solides cristallins de pouvoir diffracter des rayons X dans certaines conditions. Un solide cristallin peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules) et être caractérisé par des plans réticulaires espacés d'une distance (d) passant par les centres de ces éléments. Ces plans ont la propriété de diffracter un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsque l'angle incident θ entre ce rayonnement X et les plans du solide cristallin est tel que l'équation dite de Bragg (Eq. 4.1) est satisfaite. Dans un WDS, le rayonnement de fluorescence X émis par les atomes constituant l'échantillon est d'abord collimaté par un système de fentes appelées fentes de Soller ou collimateur en un faisceau de rayons parallèles (pour concentrer le rayonnement) vers un cristal analyseur (Figure 4.11). Le cristal analyseur est placé sur un goniomètre, ainsi l'angle qu'il présente aux rayonnements de fluorescence X peut varier. Un rayonnement caractéristique d'un atome ne sera détecté pour une position donnée du cristal que si sa longueur d'onde répond au critère de Bragg. Ainsi pour une position donnée du cristal, une seule raie caractéristique de longueur d'onde (λ) sera diffractée. L'analyse se fait donc de façon séquentielle.

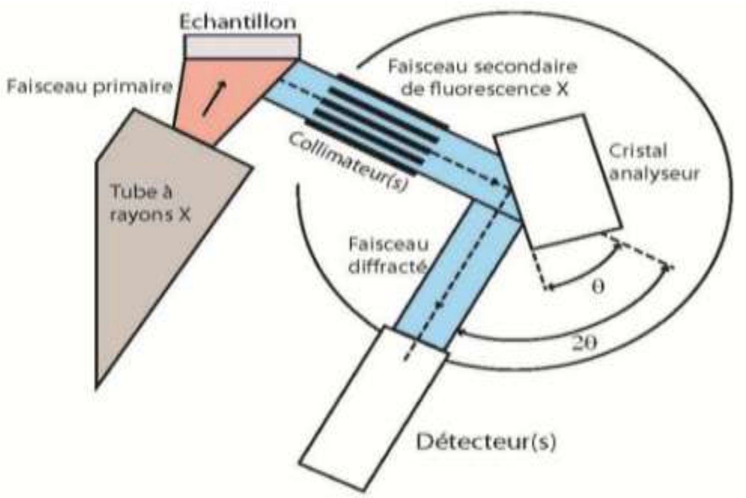


Figure 4.11 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde.

Le faisceau diffracté est alors dirigé vers un système de détection placé tel que lorsque le cristal varie d'un angle θ, le système de détection varie d'un angle 2θ. Il est toujours bien placé pour recevoir les rayons diffractés par le cristal. Le système de détection, constitué d'un détecteur à flux gazeux et d'un compteur à scintillation montés souvent l'un derrière l'autre et utilisables en tandem, convertit le signal reçu en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon. Ainsi, en faisant varier l'angle θ, et en utilisant successivement plusieurs cristaux (donc avec des valeurs de d différentes), il est possible d'identifier tous les atomes constituants l'échantillon (analyse qualitative) et la mesure de l'intensité des raies diffractées permettra de déterminer la concentration massique de chaque élément chimique contenu dans l'échantillon (analyse quantitative).

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles... Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique des argiles. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil WDXRF, S4 Pioneer fourni par BRUKER (Figure 4.12).



Figure 4.12 : Analyseur fluorescence X (S4 Pioneer) (ARUSM-ITRC).

C. Préparation des échantillons

La fluorescence X appliquée aux céramiques archéologique Il existe de nombreuses méthodes de préparations des échantillons qui sont fonction du domaine d'application dans lequel on se trouve. La spectrométrie de fluorescence X étant très souvent utilisée pour l'analyse des céramiques archéologiques, nous décrirons deux procédures généralement utilisées dans ce cas, procédures toutefois transposables à d'autres matériaux. Ces deux techniques se font à partir d'un échantillon sous forme de poudre. Il faut donc commencer par prélever un échantillon du tesson de céramique, décaper toutes les surfaces du prélèvement de toutes traces de revêtement (pour être sûr de n'analyser que la pâte céramique) mais aussi les surfaces externes en contact avec le milieu d'enfouissement ; ces opérations se faisant à l'aide d'une scie à lame diamantée pour éviter toute contamination. Le prélèvement est ensuite grillé à 950°C et, enfin, réduit en poudre à l'aide d'un broyeur en agate ou en carbure de tungstène, là aussi pour éviter toute contamination.

On peut alors soit préparer une pastille soit préparer une 'perle de verre'. La pastille est obtenue par compression de la poudre céramique à l'aide d'une presse. Un liant peut être ajouté pour conférer une bonne solidité mécanique à la pastille. L'échantillon est alors prêt pour analyse. Néanmoins l'épaisseur des grains influence fortement l'intensité de fluorescence X en l'augmentant ou la diminuant suivant l'élément et la matrice, tout comme la pression et le temps de pastillage. Ces inconvénients sont supprimés par la méthode de fusion où l'échantillon est transformé en une 'perle' de verre homogène et de surface parfaitement lisse (Figure 4.13). Pour ce faire, la poudre céramique mélangée à un fondant (mélange tétraborate et métaborate de lithium) est portée à une température élevée sous agitation constante pour assurer la fusion complète et une excellente homogénéité au verre formé qui est ensuite coulé dans une coupelle puis refroidi.

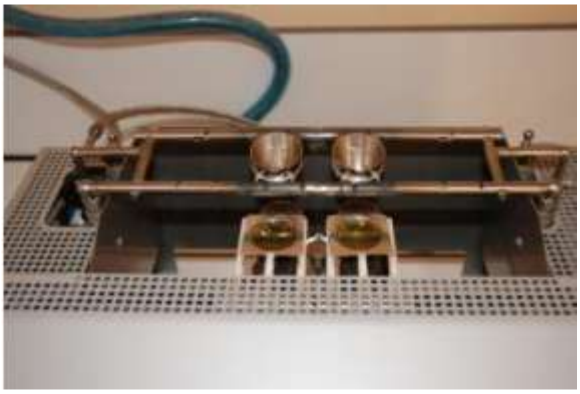


Figure 4.13 : 'Perles de verre' obtenues à partir d'une machine de fusion

Il est assez difficile de donner un poids moyen de céramique nécessaire. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte : la nature de la pâte céramique – la quantité nécessaire pourra être moindre pour un échantillon de pâte fine par rapport à un échantillon de pâte grossière contenant de nombreuses inclusions avec une répartition irrégulière – mais aussi la présence ou non de revêtement puisque celui-ci est systématiquement supprimé. Au laboratoire de céramologie de Lyon, on réalise une ‘perle’ à partir de 0,8g de poudre céramique et de 3,2g de fondant. Mais compte tenu des différents traitements préalables nécessaires, il faut un tesson pesant au moins 2g pour des échantillons ayant une pâte relativement fine.

Les analyses des éléments majeurs (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, Cr_2O_3, NiO) sont effectuées en routine sur des pastilles fondues obtenues en mélangeant 1.2 g de poudre calcinée de l’échantillon avec du tétraborate de lithium. Des calibrations basées sur des standards internationaux certifiés sont disponibles pour les roches pauvres en silice, les roches riches en silice, les carbonates, les phosphates, ainsi que pour les roches riches en manganèse ou fer.

Les éléments traces (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb, Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) sont analysés en routine sur des pastilles pressées obtenues en mélangeant 12 g de poudre de l’échantillon à une cire Hoechst-C. Les limites de détections varient en fonction de l’élément considéré et de la matrice de l’échantillon. Elles sont typiquement entre 1 et 7 ppm.

4.3.4.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d’un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d’un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d’interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d’un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d’électrons. On distingue plusieurs types d’électrons réémis : Les électrons secondaires : sont des électrons initialement sont liés à l’atome et

éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy). Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de 1 µm3 environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B). La Figure (4.14) illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la

topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

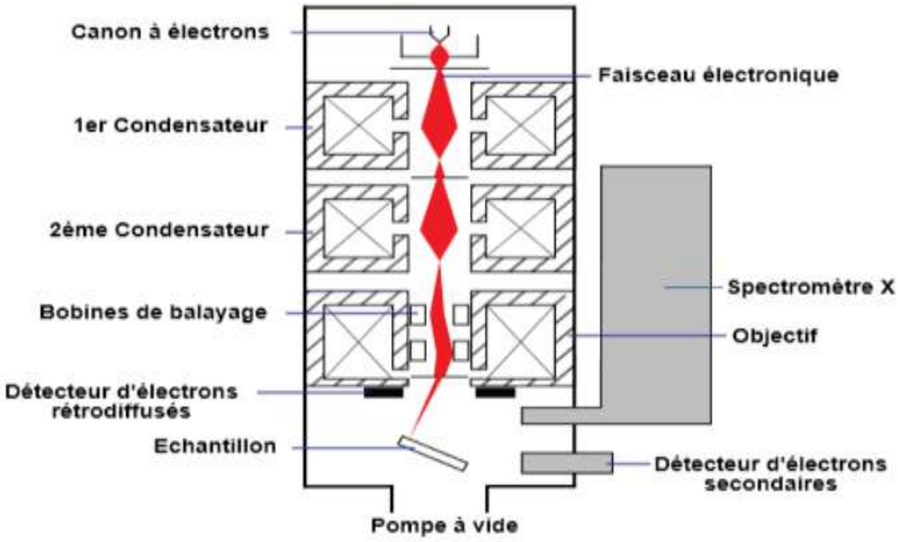


Figure 4.14 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.

B. Appareillage

L'imagerie microscopique a été réalisée à l'aide d'un stéréomicroscope, tandis que la morphologie de la surface de l'argile séchée a été observée avec un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'une sonde SE1 pour les microanalyses de surface. Les électrons secondaires de type I (SE1) émettent à un angle élevé à proximité immédiate du point d'impact et transportent donc des informations (topographiques) sensibles et à haute résolution à la surface de l'échantillon. Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium. La figure (4.15) présente une vue d'ensemble de l'appareille.



Figure 4.15 : Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS (ARUSM-ITRC).

C. Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend énormément de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Afin d'obtenir une surface d'analyse la plus plane possible, les échantillons à analyser sont fixés sur un support métallique puis polis sur un disque de 500mm, 1000mm puis 3000 mm et enfin sur un disque de feutre enduit de pâte diamantée de granulométrie de 1 μm au maximum.

4.3.4.2.4. Analyse chromatographie (HPLC) :

A. Intérêts pour la forensie environnementale

De toutes les techniques présentées ici, celles impliquant la CG sont les plus largement utilisées. La chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique plus aboutie pour l'analyse des hydrocarbures. L'efficacité des méthodes de CG a été renforcée par des techniques d'analyse plus sophistiquées, tels que la CG/SM, qui est capable d'analyser de manière plus spécifique les biomarqueurs et les HAP.

En matière de forensie environnementale, la CG permet, de manière précise, de :

- caractériser un produit pétrolier par analyse des profils chromatographiques ;
- distinguer deux sources d'hydrocarbures par comparaison des profils chromatographiques ;
- estimer l'état de dégradation du produit pétrolier par analyse des profils chromatographiques.

Ainsi, la CG apparait plus appropriée pour la détection des hydrocarbures non polaires constitués de 6 à 40 atomes de carbones, qu'ils soient linéaires, ramifiés ou cycliques. Selon le détecteur utilisé, la CG cible les molécules légères de familles particulières telles que :

- les alcanes, isoalcanes et cycloalcanes ;
- les BTEX ;
- les HAP.

L’empreinte chimique (profil chromatographique) et la mesure des HCt sont généralement obtenues par CG/DIF.

L’analyse par CG/DIF constitue une très bonne approche pour caractériser rapidement les coupes d’hydrocarbures responsables d’une pollution. Elle permet d’écarter immédiatement certains produits pétroliers parce que présentant un profil trop lourd ou trop léger. Lorsque la CG/DIF est actionnée sous des conditions optimales de résolution des pics, la méthode peut être utilisée pour mesurer les concentrations en composés individuels (n-alcanes et parfois même certains biomarqueurs (pristane, phytane) et HAP).

Cependant, d'autres outils sont nécessaires pour connaître précisément la signature spécifique d’une source lorsque celle-ci se superpose à une précédente source d’hydrocarbures et lorsque le produit pétrolier analysé a subi une dégradation. Des méthodes utilisant la CG/SM sont alors disponibles pour comprendre de manière plus précise la signature des hydrocarbures.

B. Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est une technique qui permet de séparer des composants d'un mélange. La CG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition. La séparation est obtenue par combinaison de différents facteurs : point d’ébullition et polarité.

Le mélange à analyser est vaporisé par chauffage à l'entrée d'une colonne chromatographique qui subit une montée en température progressive. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Puis le mélange est transporté à travers la colonne à l'aide d'une phase mobile (ou gaz vecteur tel que hélium, azote, argon ou hydrogène) qui balaie en permanence la colonne. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. On obtient un chromatogramme qui représente la distribution des molécules composant l’échantillon en fonction de leur point d’ébullition, sur une échelle de temps, appelé temps de rétention. Le temps de rétention est caractéristique d’un composé sur une colonne donnée. Les composés les plus légers apparaissent en début de chromatogramme dans les premières minutes, les plus lourds à la fin. Le signal du détecteur est proportionnel à la quantité de composés présents.

Deux types de profils sont à distinguer :

- les profils chromatographiques globaux : chromatogrammes obtenus après injection du produit pétrolier (Figure 4.16);
- les profils chromatographiques de fractions (saturés ou aromatiques notamment) : chromatogrammes obtenus après séparation par chromatographie liquide des fractions

« saturés » et « aromatiques » composant le produit pétrolier à analyser. La technique de fractionnement est un plus dans la caractérisation d'un produit pétrolier car elle permet :

- de quantifier de manière rapide et plus précise les fractions « saturés » et « aromatiques »,
- de faciliter l'identification des constituants. En effet, le mélange à analyser est par nature très complexe, si les abondances de certains constituants sont plutôt faibles, procéder au fractionnement préalable avant analyse du mélange permettra d'améliorer la précision.
- Le détecteur par ionisation de flamme (DIF) est un détecteur non sélectif. Le principe repose sur l'ionisation des composés organiques au moyen d'une flamme à l'hydrogène (destructif). Les molécules ionisées induisent un courant proportionnel à la concentration totale en composés organiques volatiles. Ce courant est converti en signal exploitable sous la forme d'un chromatogramme.
- De nouvelles méthodes d'analyse par CG/DIF de produits pétroliers sont développées et utilisées pour identifier et quantifier les HCt sous forme de fractions d'hydrocarbures. Plutôt que de quantifier un mélange complexe d'hydrocarbures, le mélange est fractionnés en deux fractions : les aromatiques et les aliphatiques. La méthode de séparation de fractions usuellement utilisée est la méthode du TPH Working Group.

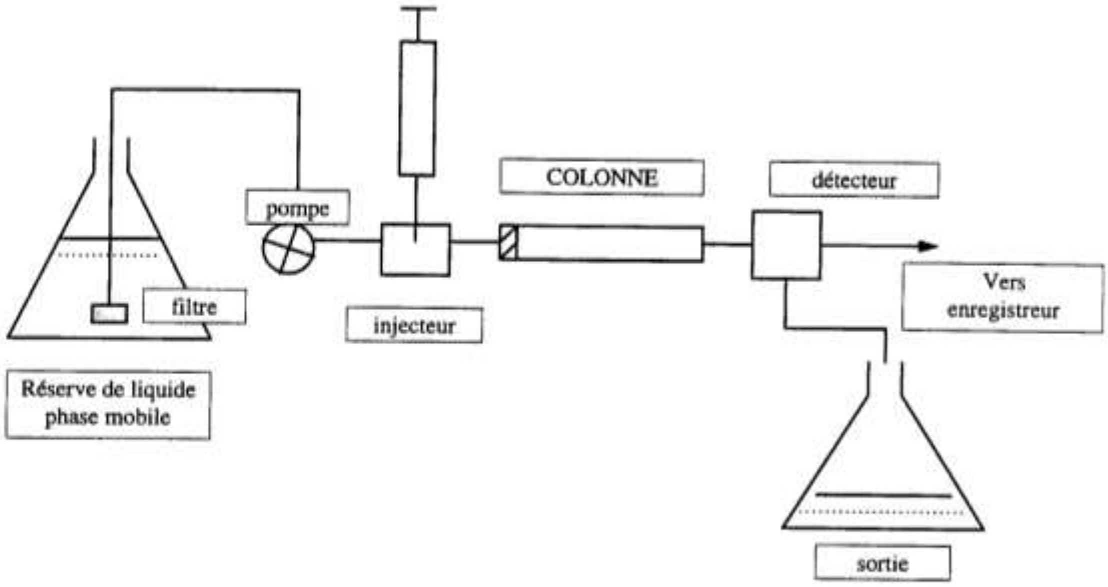


Figure 4.16 : principe de fonctionnement de HPLC.

C. Techniques

Le système d'injection permet d'introduire l'échantillon dans la colonne capillaire. Plusieurs techniques sont utilisées :

- la technique de Purge and Trap (P&T) permet la récupération des composés hydrocarbonés dans une matrice eau (ou eau/méthanol) en faisant buller un gaz dans le liquide. Les composés volatils récupérés sont concentrés dans une pré-colonne (ou

- « trap »), qui est chauffée avant d'être conduits dans la colonne capillaire d'analyse. Cette technique est applicable aux hydrocarbures comprenant entre 5 et 12 atomes de carbone (essences et condensats) ;

- la micro extraction en phase solide permet d'extraire et concentrer par adsorption sur une cartouche les composés qui se trouvent à l'état de traces dans un liquide ou un gaz. Les analytes sont récupérés par désorption puis injectés dans la colonne CG ;

- l'injection directe consiste à injecter dans la colonne le mélange à analyser (dilué ou non) au moyen d'une seringue. Cette technique peut être utilisée pour tous les types d'hydrocarbures, mais plus généralement pour les coupes plus lourdes ou le P&T ne peut pas fonctionner ;

- il est aussi possible de réaliser l'injection par « espace de tête » pour l'analyse de fraction légère très volatile.

Le système d'injection va dépendre de la nature de l'échantillon à analyser (Weisman, 1998) :

- si on suspecte une contamination unique par de l'essence, la technique P&T sera favorisée.

- si des fractions plus lourdes sont à analysées (diesel…), l'injection aura préférentiellement lieu par injection directe.

Dans les cas où il est supposé que la pollution serait due à des hydrocarbures lourds, il est préférable d'utiliser d'autres techniques analytiques (HPLC…) afin d'éviter la discrimination en masse (tendance des molécules les plus lourdes à être retenues dans le port d'injection).

La CG ne peut généralement pas détecter quantitativement les composés hydrocarbonés inférieurs à C_6. En effet, ces derniers sont co-élués avec le solvant. Le quart, environ, de la

composition d'une essence fraîche se compose de molécules $<C_6$.

Par ailleurs, il se pose un certain nombre de problèmes avec les hydrocarbures riches en azote, oxygène ou en soufre. En effet, du fait de leur forte polarité ces molécules sont retenues sur la colonne CG et ne seront donc pas ou peu détectées en sortie .

D. Appareillage

- CPG FID (chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme) **Perkin Elmer Clarus 580** avec HS Sampler (espace de tête).;

- HS Sampler (espace de tete) **Perkin Elmer Turbomatrix 40** avec une ligne de transfert ;

- Générateur d'hydrogène à électrolyse de l'eau **PEAK SCIENTIFIC** ;

- Compresseur d'air avec système de filtration **PEAK SCIENTIFIC** ;

- Générateur d'azote **PEAK SCIENTIFIC** ;

- Ordinateur pour l'exploitation des résultats équipé avec un logiciel de type **Total Chrom** ;

La Figure (4.17) présente l'appareillage d' HPLC.



Figure 4.17 : Chromatographe couplé à un detecteur à ionisation de flamme (GC-FID) (CHU-Annaba).

E. Détection des HAP et BTEX : le détecteur à photo-ionisation

Le détecteur à photo-ionisation (DPI) est un détecteur spécifique des molécules aromatiques mono et polycycliques. Son principe est de bombarder les composés avec un flux d'ultraviolets, générant ainsi un courant électrique qui ionise les composés. Contrairement aux composés saturés, les composés avec des doubles liaisons carbonées et des structures aromatiques sont plus facilement ionisés tandis que les chaînes aliphatiques nécessitent de plus grandes énergies de radiation.

Le DPI permet donc de mesurer de façon précise les BTEX et les HAP. Les molécules oxygénées sont aussi détectées telles que le MTBE. La spécificité du détecteur pour ces molécules permet de minimiser les erreurs dues à la séparation des composés par la CG. Cependant du fait de certaines structures très proches il ne peut identifier sélectivement des composés aromatiques co-élués.

Dans certains cas, la CG est équipée de deux détecteurs en série : un DPI qui mesure les BTEX et un DIF qui mesure les HCt (dont les BTEX).

F. Préparation des échantillons :

- Diluer les échantillons dans l'eau distillée au 1/20 ;

- Prélever 1ml de l'échantillon à analyser avec une pipette dans une vial ;

- Ajouter 1 ml d'eau distillée ;

- Ajouter 20µl de la solution standard interne (Aniline préparée dans l'éthanol à 2500 ppm) ;

- Fermer les vials en serrant bien avec les septums ;

Courbe d'étalonnage :

- La gamme d'étalonnage doit être préparée dans l'eau ;

- Les solutions standards sont préparées de la même manière que les échantillons ;

- Préparer une gamme incluant six (06) concentrations : 18µg/l _ 25µg/l _ 40µg/l _ 55µg/l _ 70µg/l _ 90µg/l.

4.3.4.3. Caractéristiques hydrique (conductivité hydraulique)

Le comportement hydraulique du sol est décrit par la loi de Darcy. Dans le cas unidimensionnel, cette loi s'écrit :

$$Q = K * i\,S \tag{4.3}$$

où , Q est le débit (m^3 /s), K est la conductivité hydraulique (m/s), i est le gradient hydraulique et S est la section transversale de la cellule (m^2). Le gradient hydraulique i est obtenu par la formule suivante :

$$i = \frac{h}{e} \tag{4.4}$$

où , h est la hauteur d'eau (35,5 m qui correspond à 355 kPa), et e est l'épaisseur finale du gâteau d'argile en m.

Pour s'affranchir de l'effet des propriétés physiques des fluides, et donc avoir un paramètre inhérent du sol, la perméabilité intrinsèque K est souvent utilisée :

$$K = \frac{k\mu_f}{\rho_f g} \tag{4.5}$$

où μ_f est la viscosité dynamique du fluide ; ρ_f est la masse volumique du fluide ; g est l'accélérateur de gravité.

Les paramètres de perméabilité du sol k et K peuvent être déterminés au laboratoire de façon directe ou indirecte. Suivant la charge hydraulique appliquée, les méthodes directes sont à charge constante ou variable.

4.3.4.3.1. Essai au laboratoire

Les essais à charge constante consiste à maintenir une différence de charge Δh constante entre les deux extrémités d'une éprouvette de sol de l'épaisseur H et de section A, et on mesure la quantité d'eau $V_w(t)$ qui traverse l'éprouvette au cours du temps. Le coefficient de perméabilité est déterminé par :

$$k = \frac{débit}{gradiant} = \frac{V_w(t_2) - V_w(t_1)}{(t_2 - t_1)A}\frac{H}{\Delta h} \tag{4.6}$$

Deng et al. (2011b) ont utilisé un contrôleur de pression/volume (CPV) pour appliquer une pression de 1 MPa sur une extrémité d'une éprouvette d'Argile dans un œdomètre afin de

mesurer sa perméabilité. La valeur obtenue est de l'ordre de 10^{-8} m/s.

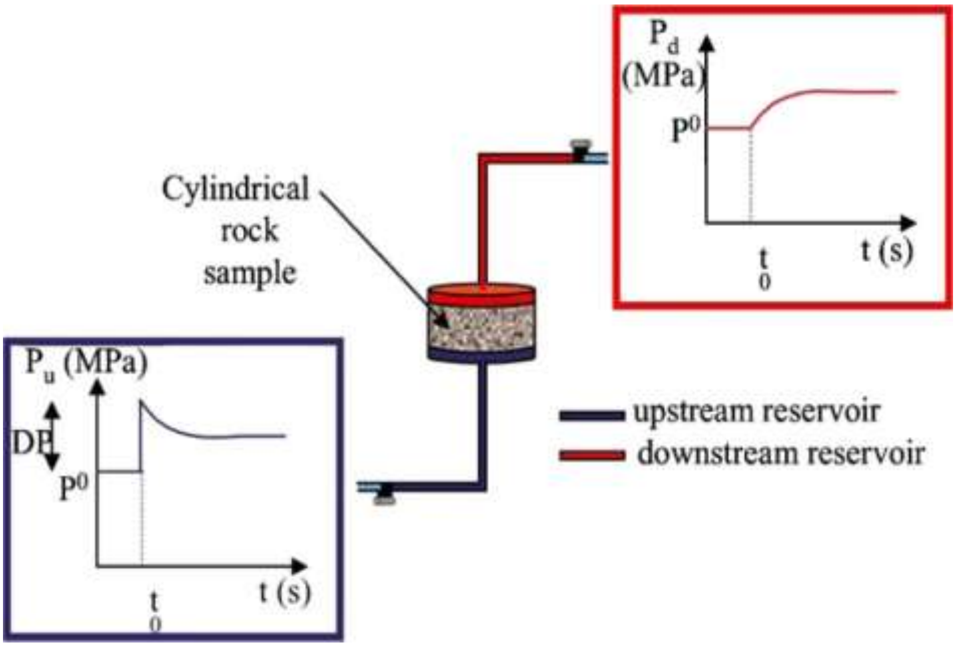


Figure 4.18 : schéma présente la mesure de perméabilité a l'aide d'œdomètre.

Dans les essais à charge variable, on observe l'écoulement d'eau contenue dans un tube de section a à travers une éprouvette de sol. A mesure que l'eau traverse l'éprouvette, la différence de charge hydraulique et par conséquent la vitesse d'écoulement diminue. On a :

$$\Delta h(t) = \Delta h(t_0) exp\left[-\frac{A}{a}\frac{k}{H}(t-t_0)\right] \tag{4.7}$$

Le coefficient de perméabilité k est donc proportionnel à la pente de variation du logarithme de la charge hytdraulique en fonction du temps.

Une autre méthode est la méthode de Casagrande, par l'intermédiaire des coefficients de consolidation C_v et des modules œdométriques $E_{œd}$:

$$C_v = \frac{T_{V50}\,H^2}{t_{50}} \tag{4.8}$$

$$k = \frac{C_v \rho_v\, g}{E_{œd}} \tag{4.9}$$

où t_{50} est le temps correspondant à un degré de consolidation U_v = 50 % ; T_v est le facteur de temps, à t_{50}, T_{V50} = 0,197 ; H est la longueur de drainage.

4.3.4.3.2. Effets chimiques sur la perméabilité

Une salinité plus élevée induit une compression des sols contenant une grande fraction d'argiles gonflantes. Cette compression (diminution de l'indice des vides *e*), suivant les corrélations présentées au dessus, pourrait entraîner une diminution de la perméabilité du sol.

Cependant, plusieurs résultats sur les argiles gonflantes compactées ont montré que la perméabilité augmentait avec la salinité de l'eau de pore. En effet, une augmentation de conductivité hydraulique avec la salinité par rapport à l'eau distillé.

Les résultats obtenus confirment la tendance de variation de la perméabilité observée dans les essais et montrent en plus le rôle déterminant de la fraction des matières gonflantes : la perméabilité est d'autant plus influencée par la salinité que la fraction d'argile de structure 2:1 est importante. Ainsi, la conductivité hydraulique de la kaolinite est insensible à la salinité.

L'influence de la salinité sur la perméabilité observée par plusieurs auteurs mentionnées ci-dessus est attribuée à (i) la distribution d'ions associée à des variations complexes des cations échangeables et (ii) la concentration en électrolyte dans la solution filtrante (Rolfe et Aylmore, 1977). Divers mécanismes pourraient contribuer à ces changements, parmi lesquels on cite : (i) la modification du réseau de pores ; (ii) la variation de la mobilité des molécules d'eau associée aux cations échangeable adsorbés sur la surface argileuse ou dans la double couche diffuse ; et (iii) la modification du comportement visqueux de l'eau de pore. En effet, l'augmentation de la concentration d'électrolyte entraîne la réduction de la capacité de gonflement des particules d'argile. Cela élargit les grands chemins d'écoulement entre ces particules au détriment des petits chemins d'écoulement en raison du rétrécissement de l'espace interfoliaire au sein des particules. Ces évolutions favorisent l'écoulement et donc augmente la perméabilité du milieu. Par contre, un développement plus large de la double couche diffuse à cause de la diminution de la concentration des électrolytes engendre une réduction de la perméabilité, parce que la taille des grands chemins d'écoulement diminue au profit du nombre de petits chemins d'écoulement.

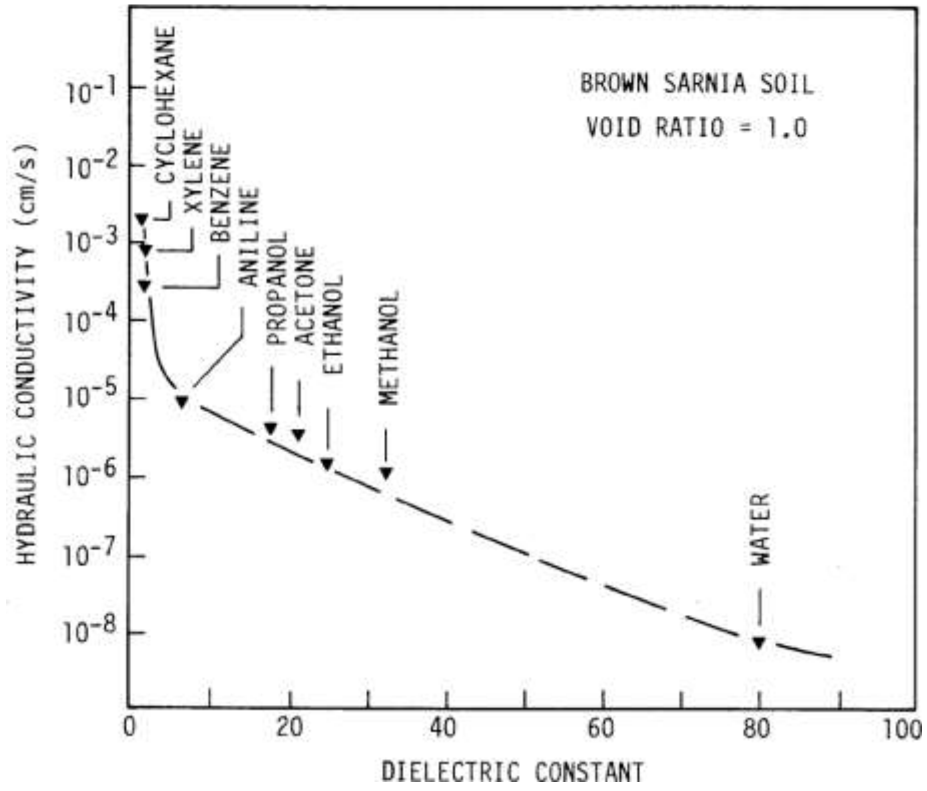


Figure 4.19 : Variation de k avec la constante diélectrique pour l'argile de Sarnia (Fernandez et Quigley, 1985)

Pour les argiles moins gonflantes avec des solutions filtrantes apolaires telles que des sols contaminés par des hydrocarbures, la constante diélectrique joue le rôle décisif dans la variation de perméabilité. Fernandez et Quigley (1985), Cui et al. (2003) et Delage et al. (2000) ont réalisé des essais de perméabilité respectivement sur une argile naturelle de Sarnia, et sur le limon de Jossigny compacté (les deux sols ont les valeurs comparables de w_L = 38 et de w_P = 18) avec de l'eau distillée et quelques hydrocarbures de différentes constantes diélectriques. Les auteurs ont obtenu une augmentation de *k* et aussi de la perméabilité intrinsèque *K* avec la diminution de la constante diélectrique *D* (Figure 4.19). Ils ont attribué cela à l'agrégation des particules, un autre mécanisme qui conduit aussi à l'élargissement des micro-canaux d'écoulement. Des observations microstructurales à l'aide de la porosimétrie à mercure et la MEB ont confirmé leur conclusion.

4.3.4.4. Caractéristiques mécanique

L'étude expérimentale consiste à caractériser le comportement de sols contaminés par une solution organique (benzène) afin de comprendre leur effet sur l'amélioration des

performances mécaniques des sols. Pour ce faire, une série d'essais a été réalisée en laboratoire, portant sur le cisaillement et la compression uniaxiale. Des échantillons ont été prélevés dans les carottes d'argile extraites du site d'étude, et leurs faces ont été dressées pour obtenir des surfaces planes parallèles entre elles et perpendiculaires à l'échantillon. Après avoir été découpés, les échantillons ont été soumis aux essais habituels de consolidation uniaxiale, aux essais oedométriques spécifiques et aux essais de résistance au cisaillement direct selon le protocole d'essai. Ces essais ont été réalisés d'abord en l'absence de polluants (eau uniquement), puis sous l'influence du polluant à différentes concentrations.

4.3.4.4.1. Essai de consolidation uniaxiale

Afin de déterminer la résistance à la compression, l'expérience de compression uniaxiale a été réalisée conformément à la norme (ASTM D2435). Le sol est placé dans un moule Proctor et on le laisse se consolider sous une faible charge (environ 10 kPa). L'échantillon est prélevé et coupé aux dimensions de l'anneau de la cellule de l'oedomètre (diamètre 50 mm, hauteur 20 mm). Un cycle de charge-décharge-recharge est effectué à 20 kPa pour atténuer les effets de la préparation de l'échantillon. L'expérience est réalisée par étapes de charge de 24 heures, suivies d'une étape de décharge de 24 heures (Figure 4.20).



Figure 4.20 : cellule oedomètrique pour L’essai de consolidation uniaxiale.

4.3.4.4.2. Essai oedométrique spécifique

Une cellule oedométrique modifiée pour l'essai de perméabilité est utilisée pour simuler l'infiltration de polluants à travers la couche d'argile (Kahlouche et al., 2021). La cellule est usinée dans un matériau inoxydable, avec un diamètre de 50 mm et une hauteur de 20 mm.

Des disques poreux en bronze, surmontés d'un anneau en téflon, sont placés en haut et en bas de la cellule pour permettre le passage de liquide et d'air à travers l'échantillon, et sont protégés par des filtres en papier pour éviter que l'argile ne bouche les pores.

Cette cellule est équipée en haut d'un piston pour contrôler la contrainte mécanique axiale imposée à l'échantillon. Les déplacements du piston sont lus au moyen d'un comparateur pour mesurer la déformation verticale de l'échantillon. Le déplacement vertical est contrôlé par un comparateur électronique relié à un système d'acquisition de données constitué d'un multiplexeur par lequel plusieurs comparateurs sont reliés à un ordinateur.

La figure (4.21) montre un système composé d'un réservoir rempli d'eau déminéralisée désaérée ou d'une solution chimique. La cellule oedométrique modifiée et la seringue sont connectées au réseau d'air comprimé et équipées de valves d'entrée et de sortie de pression. L'eau déminéralisée ou la solution chimique est injectée sous différentes pressions selon le protocole d'essai dans les éprouvettes de bas en haut. De cette façon, la pression d'injection de la solution est contrôlée séparément de la contrainte mécanique appliquée à l'éprouvette d'argile.

La compaction a été effectuée par étapes. L'infiltration a été imposée avec une pression d'injection constante de 355 kPa sur la face inférieure de la dalle d'argile, tandis que la face inférieure était soumise à diverses contraintes mécaniques (0 à 160 kPa).

La mesure du volume de solution entrant dans la dalle d'argile a été effectuée régulièrement, ainsi que la mesure de la déformation axiale de l'argile lors de la saturation en solution puis tout au long des essais par lecture des comparateurs. Le percolat (lixiviat) a été récupéré dans des tubes chimiquement inertes afin d'en obtenir une quantité suffisante à chaque prélèvement.

Ces lixiviats ont ensuite été analysés par HPLC pour déterminer la concentration dans la matrice du sol .

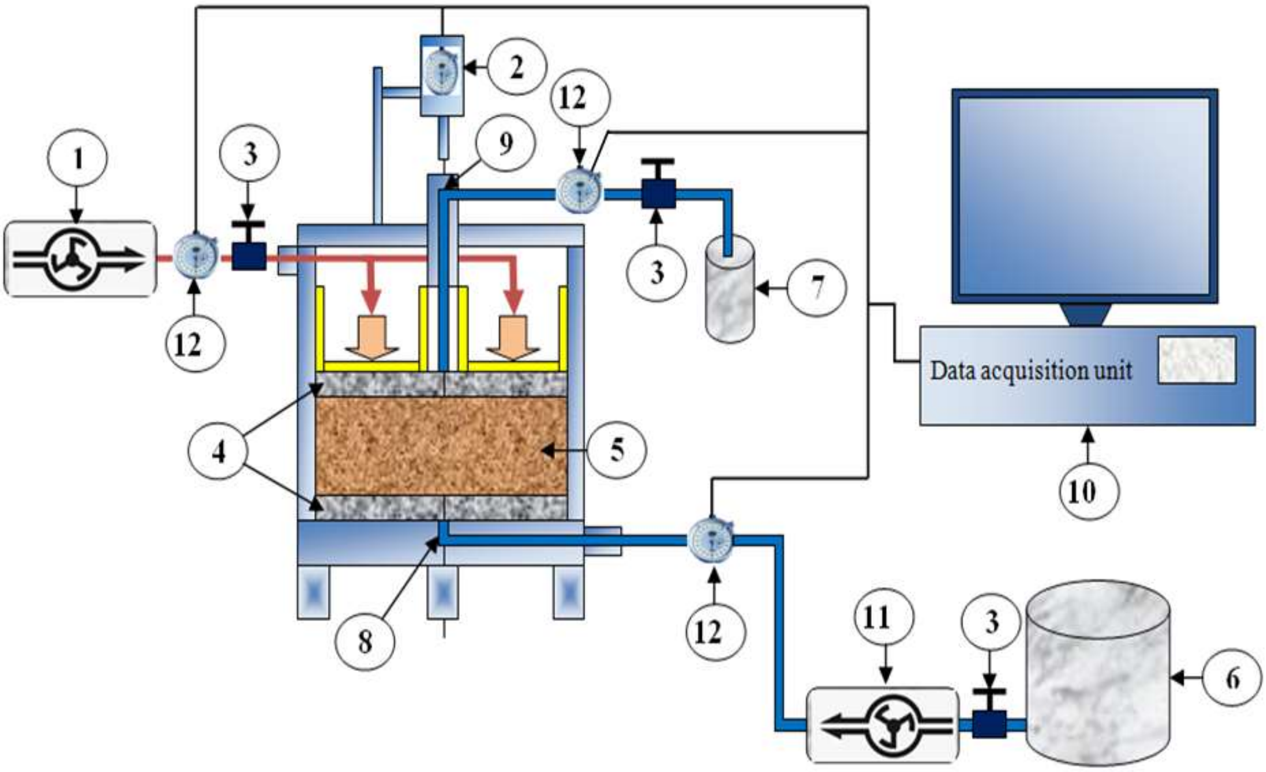


Figure 4.21 : Schéma de la cellule odométrique spécifique : 1- Pompe pneumatique ; 2- Capteur LVDT à déplacement électronique ; 3- Vanne de contrôle ; 4-Disque poreux ; 5-Echantillon ; 6-Réservoir de solution ; 7- Réservoir de récupération (lixiviat) ; 8- Drainage de l'eau interstitielle ou contre-pression ; 9- Drainage supérieur et contre-pression ; 10- Unité de pilotage et d'acquisition de données ; 11- Pompe hydraulique ; 12- Capteur de pression (Kahlouche et al., 2021).

4.3.4.4.3. Essai de résistance au cisaillement direct

Des essais de cisaillement direct pour déterminer la résistance au cisaillement des sols contaminés par une solution organique ont été réalisés conformément à la norme (ASTM D3080). Cette résistance est caractérisée par la cohésion et l'angle de frottement interne. Pour ce faire, plusieurs échantillons ont été découpés selon la forme du moule de la boîte de cisaillement. Les dimensions internes de la boîte de cisaillement utilisée dans notre étude étaient une longueur de 60 mm, une largeur de 60 mm et une hauteur de 20 mm. Les essais ont été réalisés en mode consolidé et drainé (la contrainte de consolidation a été appliquée de manière à obtenir une densité sèche maximale ($\gamma_{d_{max}} = 1.75$) à une vitesse de 0,002 mm/min.

L'expérience de cisaillement direct pour chaque échantillon dans les mêmes conditions expérimentales a été réalisée 2 à 3 fois. La contrainte normale, qui est de 100 kPa, 200 kPa et

300 kPa, a été exercée pour chaque ensemble d'échantillons. Pour chaque spécimen, au début de l'expérience, la contrainte normale a été exercée sur le spécimen. Une force de poussée horizontale est exercée lorsque le spécimen est dans les conditions d'une certaine contrainte normale et dans l'état d'équilibre. Pendant l'expérience, le déplacement final est enregistré lorsqu'il n'y a pas de déplacement pour chaque charge d'étalonnage. L'expérience n'est pas arrêtée tant que le déplacement ne montre pas une augmentation continue sous une certaine contrainte de cisaillement. Lorsque l'expérience est terminée, la contrainte normale est d'abord relâchée, puis la contrainte horizontale est déchargée. Une fois toutes les expériences terminées, les résultats sont traités et analysés sur la base de la courbe de contrainte et de déplacement (Figure 4.22).



Figure 4.22 : Boite de cisaillement direct .

4.4. Résultats et discussion

4.4.1. Caractérisation de l'étude du sol et du contaminant chimique organique

Des échantillons non altérés prélevés dans la couche d'argile du site ont été soumis à des tests d'identification physique et mécanique. Le tableau (4.1) résume les résultats.

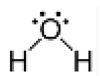
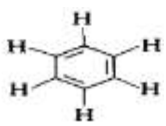
Tableau 4.1. Paramètres de base du sol non contaminé (Kahlouche et al., 2021)

Paramètres		Sites d'échantillonnage					Valeurs moyennes
		S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	
Densité sèche	ρd (g/cm^3)	1,774	1,781	1,726	1,738	1,736	1,751
Densité humide	ρh (g/cm^3)	2,049	2,062	2,014	2,030	2,036	2,038
Teneur en eau naturelle	Wn (%)	15,50	15,80	16,70	16,80	17,30	16,42
Limite de liquidité	Wl (%)	52	56	53	53	56	54
Indice de plasticité	IP(%)	48	44	47	47	44	46
Indice de consistance	Ic	1,26	1,34	1,34	1,36	1,17	1,29
Porosité	η	33,60	33,30	35,40	34,90	35,00	34,44
Indice des vides	e_0	0,505	0,499	0,547	0,536	0,538	0,525
% Passant par un tamis de 0,2 mm	-	94,09	94,38	93,68	93,76	93,70	93,92
% de passage à travers un tamis de 75-µm	-	78,22	78,49	77,82	77,91	77,68	78,02
Proportion d'argile %<2 µm (F2)	-	63,24	63,44	63,89	62,79	62,65	63,20
Coefficient de perméabilité (m/s)	$K (m/s)\times10^{-8}$	9,92	9,92	9,92	9,92	9,92	9,92
Cohésion	C_{CD} (kPa)	35,85	35,46	34,14	34,33	35,22	35,00
	C_{UU} (kPa)	53,32	54,12	52,88	53,54	53,24	53,42
Angle de frottement interne	φ_{CD} (°)	17,44	16,61	16,33	15,70	16,13	16,44
Contrainte de préconsolidation	σ'_c (kPa)	90,5	91,13	90,22	91,20	90,45	90,70
Indice de compressibilité	C_c	0,20	0,21	0,19	0,21	0,19	0,20
Indice de gonflement	C_s	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04
Potentiel de gonflement	G %	4,97	5,10	5,30	5,48	5,56	5,28
Pression de gonflement	P_s (kPa)	14,50	15,50	18,00	21,50	19,50	17,80

Les propriétés qui ont été mesurées sont les suivantes : la granulométrie, caractérisée par le pourcentage de grains de taille < 2 µm, ($F2 \approx 63{,}2$)où, F2 est la proportion d'argile % < 2 µm. Les indices des vides (e_0) et les teneurs en eau (W_0) indiquent une argile rigide (Terzaghi, & Peck, 1957), saturée mais en dessous de sa limite de plasticité. Le coefficient de perméabilité est $K = 9{,}92\times 10^{-8}\ m/s$. L'indice de plasticité est déduit des valeurs des limites d'Atterberg. En plaçant ces valeurs dans le diagramme de Casagrande utilisé pour la classification des sols fins, on constate que ces argiles sont modérément humides, plastiques, de consistance ferme à mi-dure ($1{,}17 < I_C < 1{,}36$), avec une compressibilité faible à moyenne ($C_c \approx$ 0,18 à 0,23). La cohésion drainée varie de ($C_{CD} \approx$ 34,14 à 35,85 kPa) pour un angle de frottement interne de ($\varphi_{CD} \approx$ 15,70° à 17,44°). En ce qui concerne le gonflement de ces sols, ils peuvent être classés comme modérément gonflés. Les coefficients Cs (déterminés par des essais oedométriques classiques) varient entre (0,03 et 0,05). Le potentiel de gonflement G varie de (4,97 à 5,56%). Les caractéristiques obtenues par les essais révèlent un sol argileux très plastique (limite d'Atterberg) et une activité argileuse élevée (Ac > 0,72), où ($Ac = Ip/F2$). Le sol n'est ni très dense ni très humide.

Les caractéristiques de l'eau déminéralisée et du liquide chimique (benzène) sont également résumées dans le tableau (4.2).

Tableau 4.2. Propriétés physiques et chimiques du perméant testé à -20°C (Kahlouche et al., 2021)

Liquide	Formule structurelle	Poids de la formule (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/L)	Densité (g/cc)	Viscosité (mPa. s)	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique (ϵ)
Eau (H_2O)		18.00	∞	0.9982 (0.9982)	1.0038 (1.0038)	1.85	80.1
Benzène (C_6H_6)		78.11	0.7	0.8780 (0.8778)	0.647 (0.7243)	0.0	2.28

Les valeurs entre parenthèses ont été mesurées en laboratoire pour être comparées aux valeurs publiées.

4.4.2. Identification pétrographique des minéraux argileux

4.4.2.1. Fluorescence des rayons X

Les résultats indiquent que les constituants prédominants sont la silice, le calcium et l'aluminium. Le tableau (4.3) montre la nature principalement silico-alumineuse des échantillons d'argiles avec des teneurs modérées en oxyde de fer.

Tableau 4.3. Composition chimique élémentaire de l'échantillon d'argile étudié (Kahlouche et al., 2021)

masse % d'éléments	Échantillons					Valeurs moyennes
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	
SiO_2	53,35	54,15	54,28	55,43	55,63	54,57
Al_2O_3	18,36	18,51	18,26	19,15	18,82	18,62
CaO	6,87	5,72	6,18	6,58	6,64	6,40
Fe_2O_3	5,38	5,54	5,40	5,85	5,74	5,58
MgO	2,13	2,34	2,15	2,18	2,20	2,20
SO_3	1,89	2,34	1,81	1,58	2,02	1,93
MO	0,94	1,48	1,28	1,55	1,17	1,28
K_2O	1,35	1,38	1,25	1,4	1,42	1,36
TiO_2	0,74	0,69	0,82	0,94	0,95	0,83
PaF	7,94	6,79	7,52	4,27	4,41	6,19
Total	98,95	98,94	98,95	98,93	99,00	98,95

Le pourcentage de silice et d'aluminium est très important, indiquant la présence de kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Quant au calcium qui est relativement élevé, ce matériau est donc riche en calcite ($CaCO_3$). Le rapport alumine/silice, indique la perméabilité du matériau à l'humidité, plus le rapport est élevé, plus la perméabilité est grande. Dans le cas présent, ce rapport est faible $Al_2O_3/SiO_2 \approx 0{,}34$. Cette faible valeur est en accord avec le faible pourcentage d'humidité (6,19%) estimé par la perte au feu. Le rapport molaire $SiO_2/Al_2O3=2{,}93$ (substitution maximale de Si^{4+} par Al^{3+}) est supérieur à la valeur de 2,7 de la bentonite classique. Cette différence indique la présence de Quartz libre dans la fraction argileuse en grande proportion (Qlihaa et al,. 2016). La composition globale des autres oxydes (Fe_2O_3 , MgO, SO_3 , K_2O, TiO_2 et MO) atteint un pourcentage de 13,18%, ce qui montre que l'argile étudiée n'est pas pure. Il s'agit d'un mélange de minéraux silicatés et carbonatés en très forte proportion.

4.4.2.2. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme a été obtenu à partir d'un échantillon altéré placé directement sous forme de poudre dans un porte échantillon conventionnel (Perez-Carvajal et al,. 2019). La figure (4.23) montre le spectre XRD de l'argile brute.

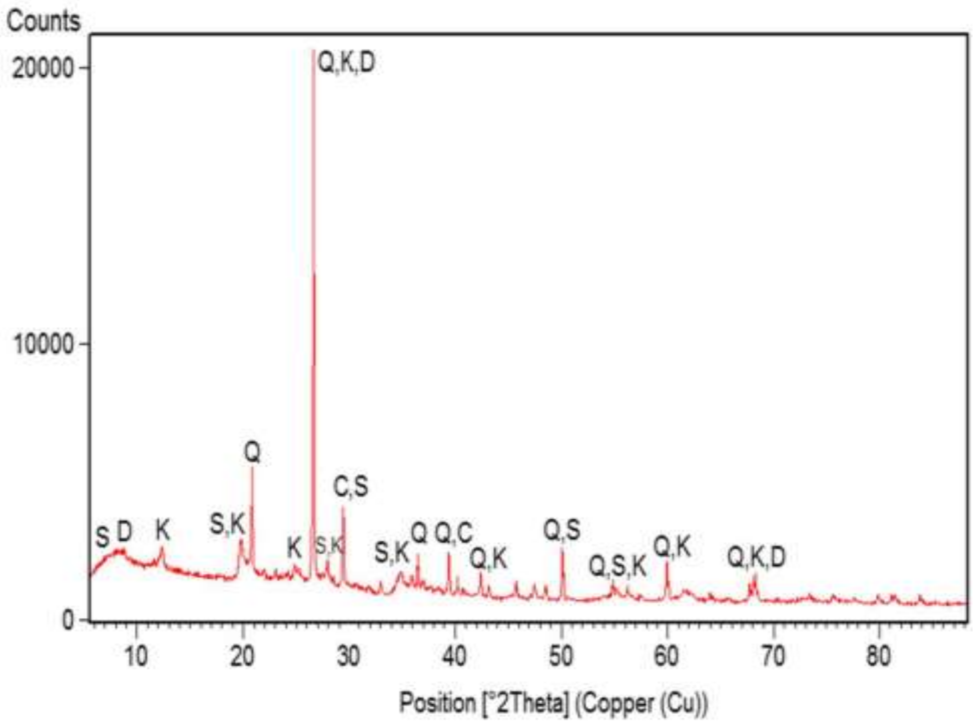


Figure 4.23 : Diffractogramme aux rayons X de l'argile étudiée, K : kaolinite ; D : dickite ; Q : quartz ; C : calcite ; S : sépiolite (Kahlouche et al., 2021)

L'analyse spectrale indique que l'échantillon était composé de 65% de quartz (SiO_2), 12% de calcite $C_a(CO_3)$ 15% de Kaolinite ($(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ 5 % de Dickite $(Al_2Si_2O_5(OH)_4HCONH_2)$ et 4 % de sépiolite $(Mg_4Si_6O_{15}(OH)_26H_2O)$, qui est un sous-groupe de la kaolinite. Les résultats révèlent la présence de deux pics intenses. L'échantillon est essentiellement composé de quartz, de kaolinite et de dickite, ainsi que d'autres phases qui ne sont pas à exclure. Ceci implique que notre argile est hétérogène. Les intensités de ce diffractogramme montrent que le quartz est la phase dominante, en effet les pics à 21.01, 26.75 et 60.10 (2θ) sont caractéristiques de ce matériau, ainsi que la kaolinite, dont la présence dans l'échantillon est déterminée par les pics principaux à 12.67 et 20.3 (2θ). Le pic à 12,67 (2θ) correspondant à la raie principale d(001) (7,13Å) est de moindre intensité par rapport au quartz, les autres harmoniques du spectre sont également de même amplitude, ce qui suggère que l'argile étudiée est une kaolinite. Ces résultats sont en parfait accord avec les

observations MEB présentées dans la sous-section suivante. La fraction d'argile étudiée est composée de quartz, de calcite et de sépiolite comme impuretés majeures dans l'échantillon, ce qui confirme les résultats de la fluorescence X, qui a montré des proportions élevées de quartz et de calcite.

4.4.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon et de caractériser ses assemblages minéralogiques. La figure (4.24) montre les images MEB de l'échantillon d'argile à différents grossissements.

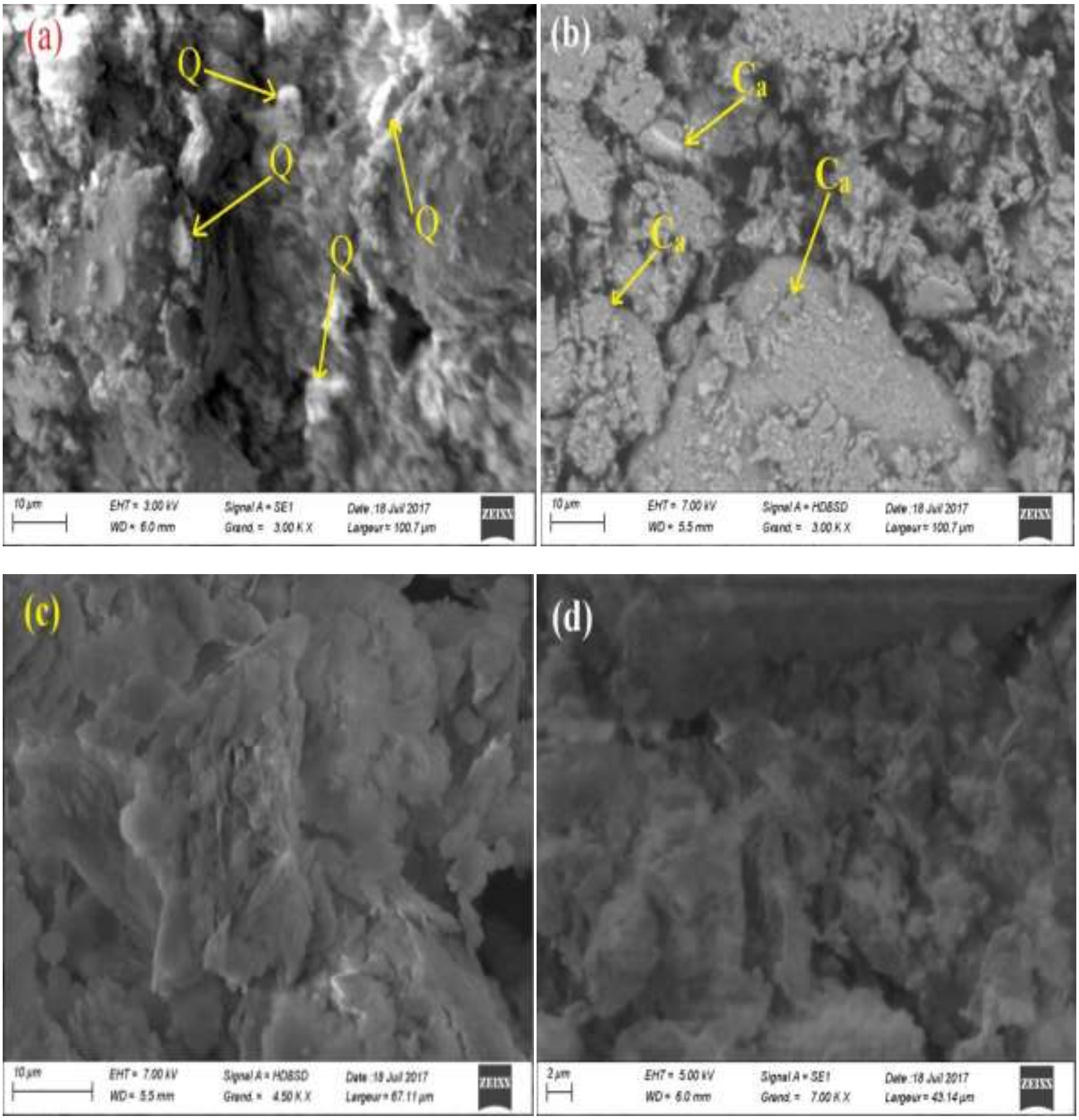


Figure 4.24 : Observations au microscope électronique à balayage de l'argile étudiée (Kahlouche et al., 2021).

La figure 4.24 (a-b) est cohérente avec celle obtenue en XRD, montrant clairement la présence de carbonates (calcite) et de Quartz dans l'échantillon. Les carbonates (calcite) sont sous la forme d'agrégats clairement visibles et le quartz sous la forme de petits grains (Crawford et al., 2008). Les particules d'argile se présentent sous la forme de fins agrégats et de plaquettes en forme de bâtonnets aux contours irréguliers Figure 4.24 (c-d). Il s'agit d'une morphologie rencontrée à la fois dans les kaolinites et les illites mal cristallisées, comme l'ont observé Konan et al., (2010) Les images micrographiques montrent un aspect poreux du matériau étudié, ce qui va faciliter la fixation des oxydes métalliques sur le support lors de la préparation des catalyseurs. Par conséquent, le contaminant pénètre et est bien distribué sur l'argile.

4.4.3. Caractérisation du comportement des argiles saturées d'eau et de benzène à différentes concentrations

4.4.3.1. Pendant l'essai de consolidation uniaxial

Des essais de consolidation uniaxiale ont été réalisés sur des échantillons d'argile naturelle saturés d'eau distillée et de benzène à différentes concentrations. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure (4.25) et révèlent la dispersion expérimentale de la compressibilité uniaxial due aux changements de la teneur initiale en benzène de l'eau à différentes concentrations. Les courbes de compression ne sont pas des lignes droites mais convexes. La figure (4.25) montre une superposition des courbes de l'oedomètre, montrant la variation de l'indice des vides en fonction de la charge externe selon différentes concentrations de benzène (de 0% à 100%).

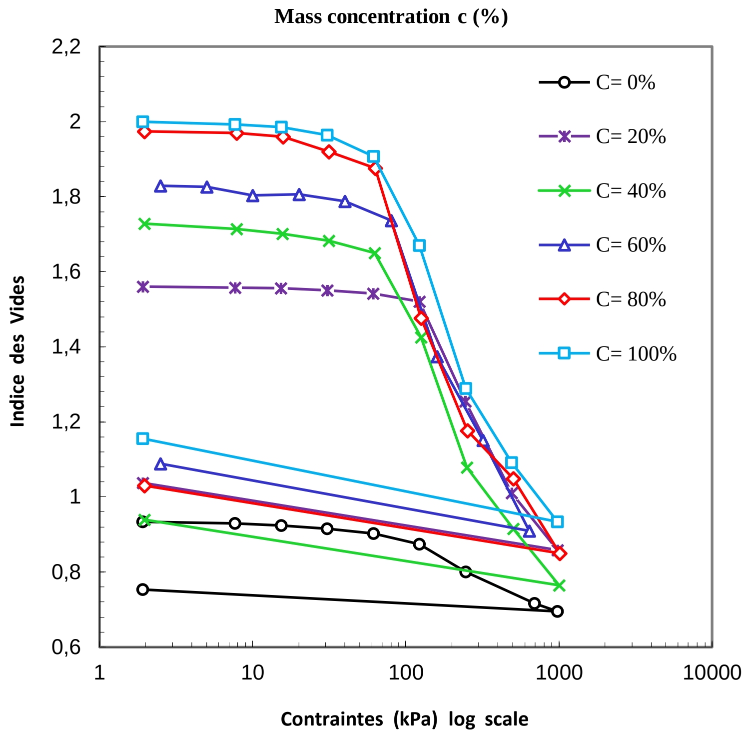


Figure 4.25 : Données expérimentales des tests odométriques d'argile saturée d'eau uniquement et de benzène à différentes concentrations (Kahlouche et al., 2021).

L'indice des vides e_0 permet de distinguer clairement les argiles saturées en eau de celles saturées en benzène. Les résultats montrent une forte augmentation de l'indice des vides (e_0 = 0.93) dans l'argile saturée en eau seulement, et dans l'argile saturée en benzène à différentes concentrations e_0 deviennent respectivement 1.56 ; 1.73 ; 1.83 ; 1.97 ; 2.00 avec c= 20 ; 40 ; 60 ; 80 et 100%. Ce résultat place la courbe de compression intrinsèque de l'argile saturée en eau bien en dessous de celle de l'argile saturée en benzène. De plus, les courbes de compression intrinsèque de l'argile saturée en eau par rapport à celle de l'argile saturée en benzène ne présentent pas de boucles d'hystérésis décharge-recharge (Figure 4.25). Ces boucles se traduisent par des limites élastiques inférieures à la contrainte de pré-consolidation : $\sigma'_{v0} < \sigma'_c$. La contrainte effective initiale a été estimée par la technique de Casagrande comme suit $\sigma'_{v0} = 38$KPa.

La figure 4.26 (a-f) montre la relation contrainte verticale par rapport le vide mesurée pour le cas des échantillons d'argile naturelle saturés avec de l'eau distillée et la solution organique à différentes concentrations.

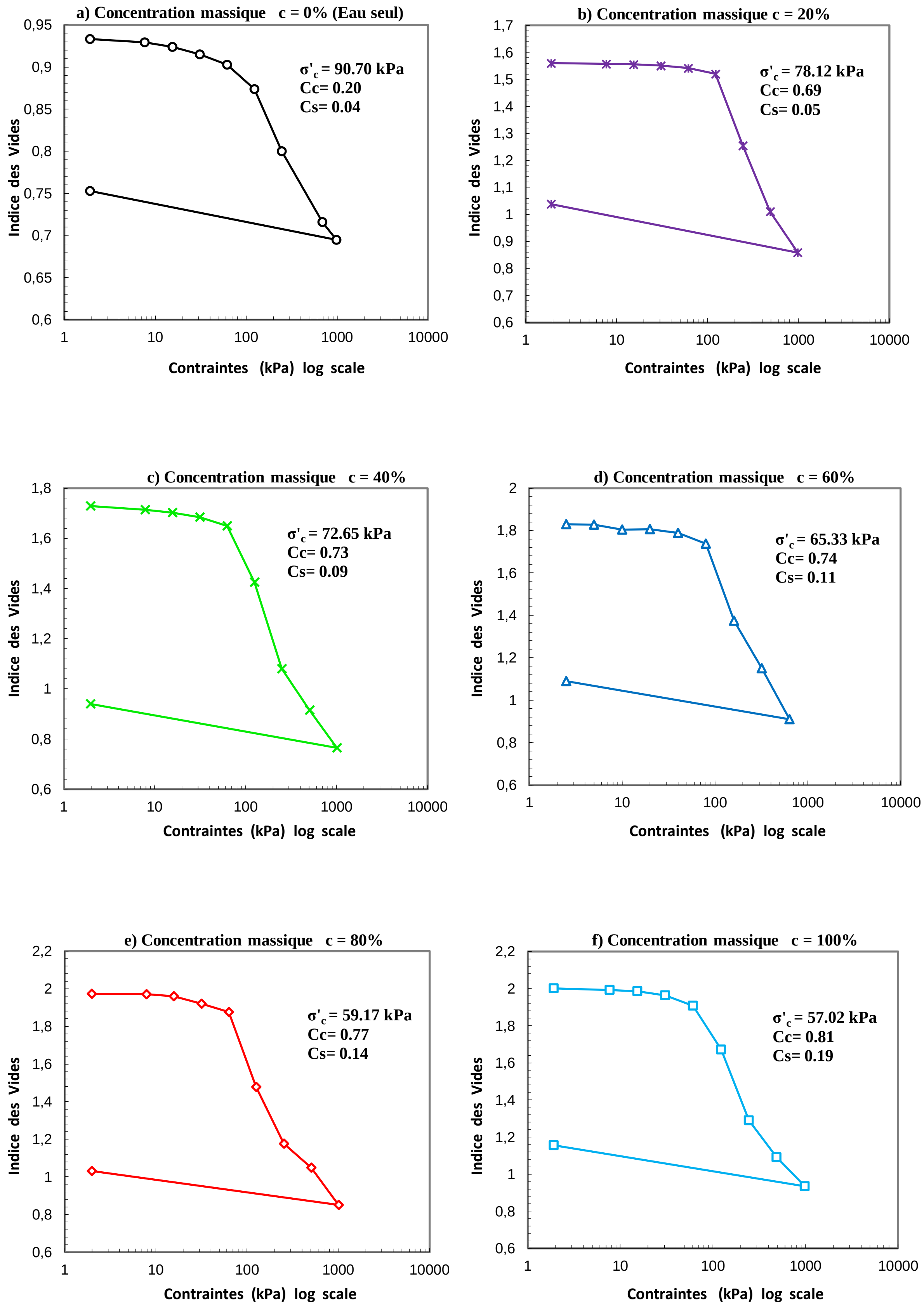


Figure 4.26 : Indices des vides en fonction de l'échelle logarithmique de la contrainte effective pour l'argile saturée avec : a) de l'eau uniquement ; (b-f) Benzène à différentes concentrations, respectivement (Kahlouche et al., 2021).

La pente Cc augmente avec la concentration de benzène. A faible concentration (c=20% & c=40%), la compressibilité est supérieure à celle de l'eau distillée, tandis qu'une concentration plus élevée (c=60% à c=100%) la rend supérieure. Il convient de mentionner qu'un gonflement mécanique plus élevé est obtenu (Cs=0,04 à Cs=0,19). En outre, le tableau (4.4) montre l'indice de compression Cc et l'indice de gonflement Cs pour l'argile saturée en eau et en solution organique à différentes concentrations.

Tableau 4.4. Indices de compression et de gonflement pour l'argile saturée d'eau et de benzène à différentes concentrations (Kahlouche et al., 2021).

	Eau seulement	Benzène Concentration massique %				
	c=0%	c=20%	c=40%	c=60%	c=80%	c=100%
Cc	0.20	0.69	0.73	0.74	0.77	0.81
Cs	0.04	0.05	0.09	0.11	0.14	0.19
σ'_c (kPa)	90.70	78.12	72.65	65.33	59.17	57.02
e_0	0,93	1.56	1.73	1.83	1.97	2.00

La figure (4.27) montre une augmentation très rapide du coefficient de compressibilité Cc de 245% par rapport à une augmentation relativement faible de la concentration (c=20%). Au-delà de cette valeur, nous observons une relative stabilisation de l'augmentation de ce même coefficient de compressibilité, nous avons alors des valeurs de 17,4%. Par contre, en ce qui concerne le coefficient de gonflement, nous observons une augmentation linéaire mais avec une amplitude plus importante par rapport au coefficient de compressibilité, cette augmentation du coefficient Cs est de 345% pour une augmentation de la concentration de 0% à 100% de benzène.

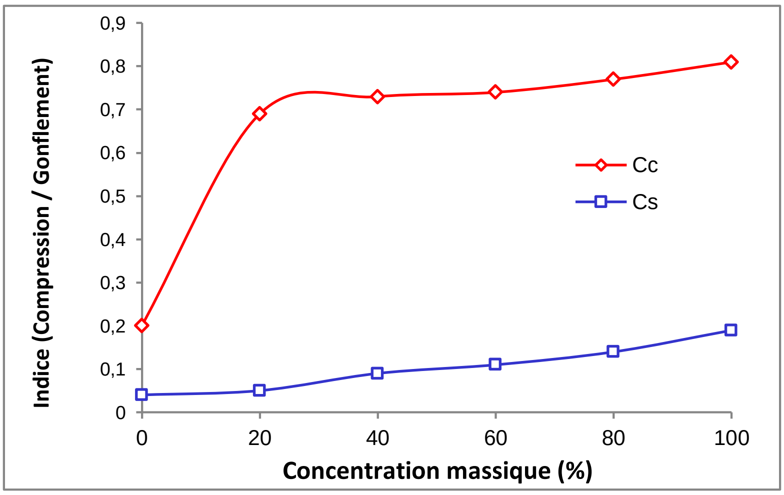


Figure 4.27 : Variation des indices de Compression et de gonflement pour l'argile saturée avec de l'eau uniquement et de Benzène à différentes concentrations, respectivement (Kahlouche et al., 2021).

Les solutions inorganiques telles que l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de potassium affectent à peine la compressibilité unidimensionnelle, alors que l'hydroxyde de sodium à faible concentration réduit l'indice de compression (Wahid et al., 2011), tandis que les solutions organiques (benzène) influencent la compressibilité unidimensionnelle. Les résultats indiquent une forte augmentation de la compressibilité (Cc de 0,20 à 0,81) et une augmentation significative du gonflement (Cs de 0,04 à 0,19), lorsque le liquide de saturation passe de l'eau au benzène (c de 0 à 100%). Ces résultats sont en parfait accord avec la figure 8. Cependant, les résultats des essais de compression uniaxiale avaient montré qu'un benzène non miscible à l'eau ne pouvait pas remplacer complètement l'eau dans la matrice argileuse d'un sol initialement saturé en eau. Le tassement qui se produit sous une zone de déversement d'hydrocarbures purs est donc susceptible d'être beaucoup plus faible que les valeurs de compressibilité obtenues.

La contribution du benzène au gonflement ne peut être expliquée par la théorie de la double couche développée par Gouy (1910, 1917) et Chapman (1913). En effet, la théorie de la double couche suggère que le gonflement se produit lorsque la particule d'argile et les cations qui l'entourent sont dans un milieu aqueux dispersif et, puisque la composition des cations adsorbés ne reste pas constante lorsque la concentration et la composition minérale du milieu aqueux varient, un échange d'ions se produit. La molécule d'eau est globalement neutre, mais comme les atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau ne sont pas disposés symétriquement et ont des charges électriques opposées, les molécules d'eau sont des dipôles qui favorisent la répulsion magnétique entre les minéraux ayant la même charge éclectique. Ainsi, l'amplitude du gonflement dépend du type de minéral présent dans l'eau. Or, lorsque le sol est saturé par le mélange (eau/benzène), un volume constant de surface qui occupe un espace interparticulaire à l'état sec du sol est divisé en deux parties complètement différentes, la première par l'eau et la seconde par le benzène qui est un élément non miscible. Cela signifie que la charge minérale initialement présente dans une unité de surface volumique entièrement occupée par l'eau lors de la saturation est réduite en fonction de l'augmentation de la concentration en benzène. Ceci conduit théoriquement à une diminution du gonflement. Les résultats obtenus montrent l'effet inverse, c'est-à-dire une augmentation très significative du gonflement en fonction de l'augmentation de la concentration du polluant. Ceci nous amène à proposer une autre explication.

Lorsqu'ils tombent dans le champ d'action du potentiel électrique d'une particule d'argile ou d'un cation, les dipôles de l'eau sont attirés par leur surface. On parle alors d'hydratation des

particules et des cations avec adsorption d'une coquille hydratée. Les dipôles d'eau directement en contact avec la surface de la particule minérale sont fortement attirés et s'empilent de manière si dense dans la première couche (plus de 20 à 30 rangées de molécules) que l'eau acquiert des propriétés de type solide. La formation de cette couche d'eau fortement liée s'accompagne d'un effet énergétique important, sous forme de dégagement de chaleur, et comme le benzène est un élément volatil, cette chaleur entraîne son évaporation sous forme de gaz. Ainsi, l'augmentation significative de l'indice des vides en fonction de la concentration est attribuée à ce gaz.

4.4.3.2. Pendant l'essai oedométrique spécifique

Cette section ne porte pas sur les effets des produits chimiques organiques sur la conductivité hydraulique, mais sur l'effet des produits chimiques organiques sur les propriétés mécaniques des argiles, où les solutions de composés organiques peu solubles dans l'eau, comme les hydrocarbures, n'ont pas d'effet significatif sur la conductivité hydraulique (Fernandez et al., 1985 ; Delage et al., 2000 ; Cui et al., 2003). Cependant, on peut noter que le taux de fuite d'eau est rapide pendant les premières heures, puis diminue et devient constant, ce qui correspond au régime hydraulique permanent. La même expérience d'infiltration a été réalisée avec du benzène. La conductivité hydraulique du tableau (4.5) montre que les argiles immergées dans une solution organique (benzène) sont légèrement plus imperméables que les argiles immergées dans l'eau, mais du même ordre de grandeur. Il est donc important de dire que cette perméabilité est très faible et n'a aucun effet sur les propriétés mécaniques de l'argile.

Tableau 4.5. Conductivité hydraulique de l'eau et du benzène dans l'argile de Constantine (Kahlouche et al., 2021).

Liquide de saturation / Perméabilité	Eau seulement (c=0%)	Eau/Benzène	Benzène uniquement c=(100%)
K (m/s)	9.92×10^{-8}	7.94×10^{-11}	3.09×10^{-7}

L'échantillon d'argile naturelle initialement saturé en eau présente une très faible perméabilité au benzène, ce qui s'explique par la non-miscibilité de ces deux liquides. En effet, Mitchell et Madsen (1987) ont observé que les produits organiques peu solubles dans l'eau ont tendance à s'écouler dans les macropores du sol, où ils existent ; ils déplacent peu l'eau présente dans la matrice argileuse.

D'autre part, un échantillon d'argile naturelle initialement saturé en benzène présente une perméabilité au benzène supérieure à la perméabilité à l'eau d'un échantillon d'argile naturelle initialement saturé en eau.

Dans ce travail, après l'essai, on a constaté une forte fissuration des échantillons saturés en benzène. Ceci est cohérent avec les observations d'Anderson et al. (1985), qui ont mesuré la perméabilité d'une argile Heptane par rapport à sa perméabilité à l'eau. Les hydrocarbures induisent un retrait et une fissuration de l'échantillon, générant une macro-porosité et une augmentation de la perméabilité de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, en pratique, pour une argile naturelle, si la fissuration est empêchée (confinement important), la perméabilité diminue significativement avec le passage de l'hydrocarbure.

La progression de l'hydrocarbure à travers la couche d'argile est considérablement ralentie. D'autre part, Mitchell et Madsen (1987) ont rapporté que la perméabilité n'est pas affectée par la plupart des produits organiques dilués dans l'eau (dans les limites de leur solubilité). Enfin, en l'absence de confinement suffisant, la fissuration provoquée par l'arrivée de benzène pur conduit à une forte augmentation de la perméabilité et compromet donc l'efficacité de la couche d'argile.

Le tableau (4.6) fournit un résumé des données, et la figure (4.28) montre les données les plus importantes pour cette expérience.

Tableau 4.6. Degré de saturation, contrainte effective et tassement pour les échantillons compactés à l'eau et imprégnés d'eau et de benzène (Kahlouche et al., 2021).

Benzène (%)	Degré initial de saturation S_{r0} (%)[a]	Contrainte effective (kPa)			Gradient final i_f	Tassement	
		Initial	Final[b]			Statique[c]	infiltration [d]
		σ'_{v0} (statique)	σ'_{vf} (statique)	P_{max} (infiltration)			
0	100	0	0	112	560	0	0,452
10	95	0	0	146	730	0	0,401
20	98	0	0	177	885	0	0,215
40	100	0	0	205	1025	0	0,193
60	100	0	0	102	510	0	0,152
80	98	0	0	30	150	0	0,117
100	96	0	0	10	50	0	0,101
0	97	40	40	145	725	0,08	0,321
40	98	40	40	250	1250	0,116	0,425
80	98	40	40	200	1000	0,132	1,063
100	98	40	40	25	125	0,132	0,924
0	97	80	80	179	895	0,375	0,625
40	98	80	80	265	1325	0,329	0,825
80	98	80	80	244	1220	0,348	0,882
100	97	80	80	30	150	0,346	0,973
100	98	120	120	286	1430	0,476	1,194
0	100	160	160	238	1190	0,449	1,491
40	98	160	160	332	1660	0,473	1,597
80	98	160	160	355	1775	0,502	1,652
100	98	160	160	150	750	0,692	1,488

[a]Degré de saturation initial calculé immédiatement après le compactage et le rognage de l'échantillon à une épaisseur de 20 mm.

Des contraintes de prédamage ont ensuite été appliquées aux échantillons compactés mouillés à l'eau avant la perméation avec l'eau de référence (0,01 N $CaCaSO_4$).

[b]Les contraintes effectives finales se rapportent à la fin de la perméation avec les mélanges de lixiviat de benzène et reflètent la relaxation pour les mélanges de lixiviat de benzène. σ'_{vf}.

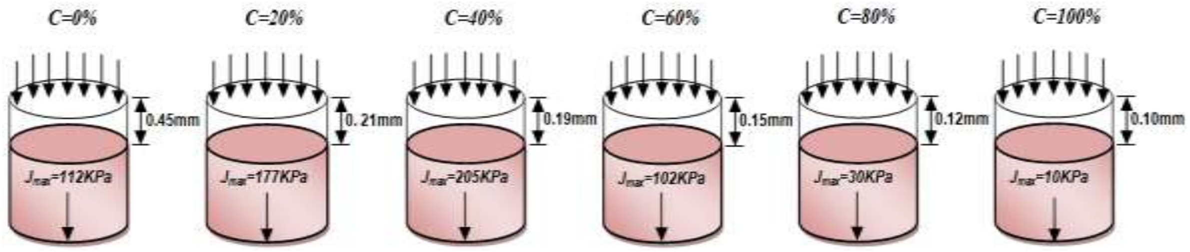
[c]Tassement statique pour les échantillons mouillés par l'eau sur l'application de σ'_{vf}.

[d]Les tassements par infiltration sont les tassements totaux pour l'eau de référence initiale suivie par le lixiviat pur, le benzène pur ou le mélange benzène-lixiviat.

Seuls deux cas sont présentés avec ou sans présence d'une contrainte externe effective, d'abord en l'absence de liquide chimique, c'est-à-dire par la présence d'eau pure uniquement (c=0%), et ensuite sous l'effet du liquide chimique.

Benzène (D=2.28)

a) Pas de contrainte effective externe imposée



b) Contrainte effective externe imposée

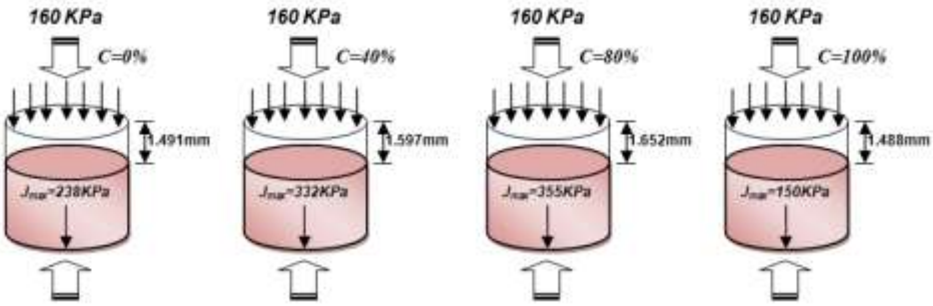


Figure 4.28 : Schéma montrant la consolidation d'un échantillon d'argile et la force d'infiltration maximale due à l'écoulement de la mixture à différentes concentrations. (a) : Pas de contrainte effective externe imposée, (b)- Contrainte effective externe imposée (Kahlouche et al., 2021).

En analysant la figure (4.28), il faut d'abord noter qu'en l'absence de contrainte externe, la contrainte d'infiltration maximale (P_{max}) induite par le flux d'eau imposé (c=0%) est élevée, atteignant 112 kPa et donnant un tassement significatif de 0,45 mm. Cependant, pendant l'écoulement du contaminant, les tassements étaient plus élevés pour 20-40% de la concentration massique, même si les forces d'infiltration étaient plus élevées. Ces observations suggèrent qu'une importante déformation par gonflement s'est produite pendant la perméation. Au contraire, à 60-80-100% de la concentration de masse, les tassements étaient plus faibles et les forces d'infiltration étaient beaucoup plus faibles.

Ensuite, sous une contrainte imposée de l'extérieur (160 kPa), aucun gonflement de ce type n'est observé pendant la perméation du liquide chimique. Au contraire, une consolidation visible se produit pendant la perméation déjà à 40-80% de la concentration. Il est clair qu'une

partie de cette consolidation peut être attribuée à l'augmentation des forces d'infiltration. Et à une concentration de 100%, les observations suggèrent une légère déformation par gonflement se produisant pendant la perméation.

La formulation du modèle chimio-plastique peut être adaptée pour déterminer les déformations élastiques et plastiques à partir des données expérimentales (Hueckel, 1997). On suppose un flux unique de contaminant organique dans l'argile. L'intensité de la contamination chimique est quantifiée par la concentration massique du produit chimique, qui peut s'écrire comme suit :

$$c = \frac{m_c}{m_f} \quad (4.10)$$

où, *(c)* est la concentration chimique, m_c est la masse du produit chimique et m_f est la masse totale du fluide.

La valeur de la retenue volumétrique totale ε_v peut être calculée à partir des tassements verticaux mesurés directement dans l'expérience. La déformation totale peut être décomposée en une partie élastique et une partie plastique. La partie élastique peut être décomposée en contributions mécaniques et chimiques. L'estimation de la déformation plastique volumétrique pour les états d'écoulement plastique est basée sur le principe d'additivité pour les petites déformations, qui se lit comme suit :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_v^e + \varepsilon_v^P = \varepsilon_v^{m,e}(p') + \varepsilon_v^{c,e}(c) + \varepsilon_v^P(p';c) \quad (4.11)$$

L'expansion chimique dans la partie élastique peut être obtenue par la différence entre la déformation totale (mesurée expérimentalement) et la déformation dépendant de la contrainte induite mécaniquement, comme suit :

$$\varepsilon_v^{c,e}(c) = \varepsilon_v - \varepsilon_v^e(p') \quad (4.12)$$

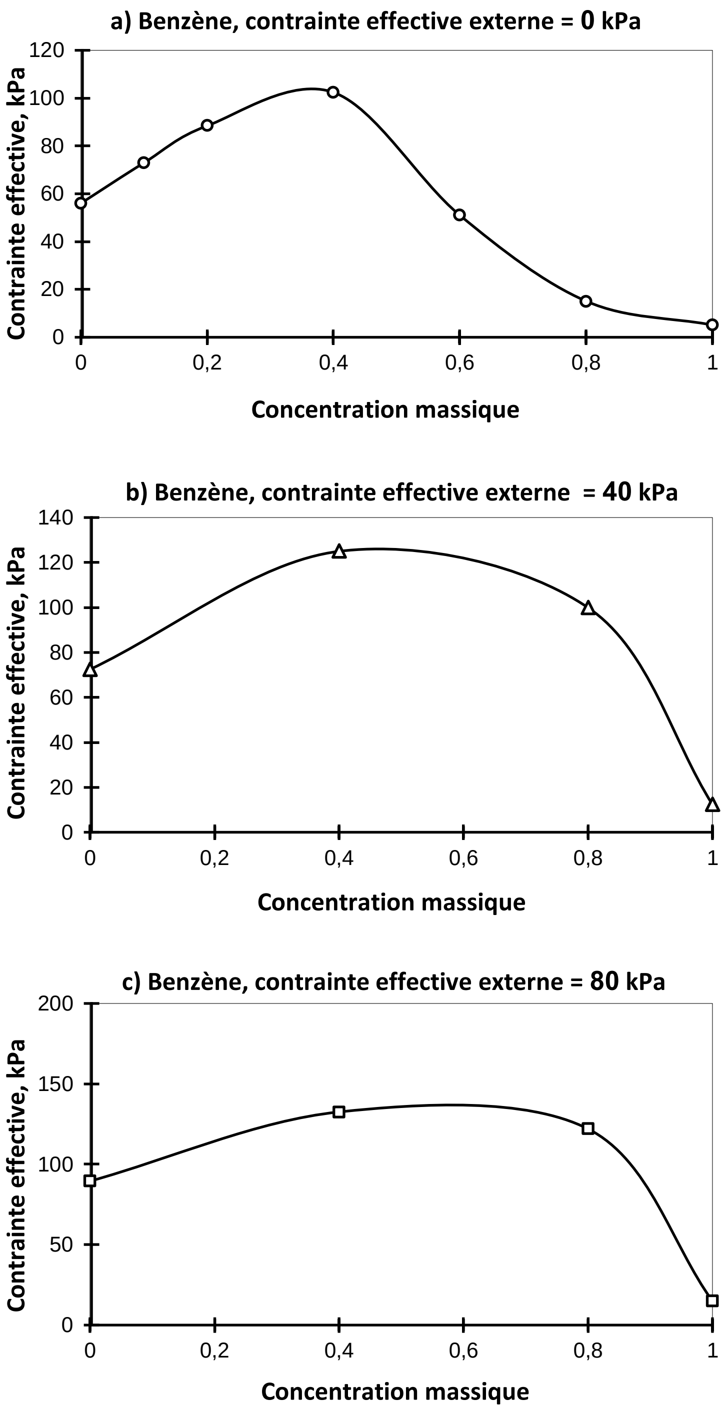
où, la déformation volumétrique induite mécaniquement est :

$$\varepsilon_v^e(p') = \frac{\kappa}{1+e_0} ln \frac{p'}{p_0'} \quad (4.13)$$

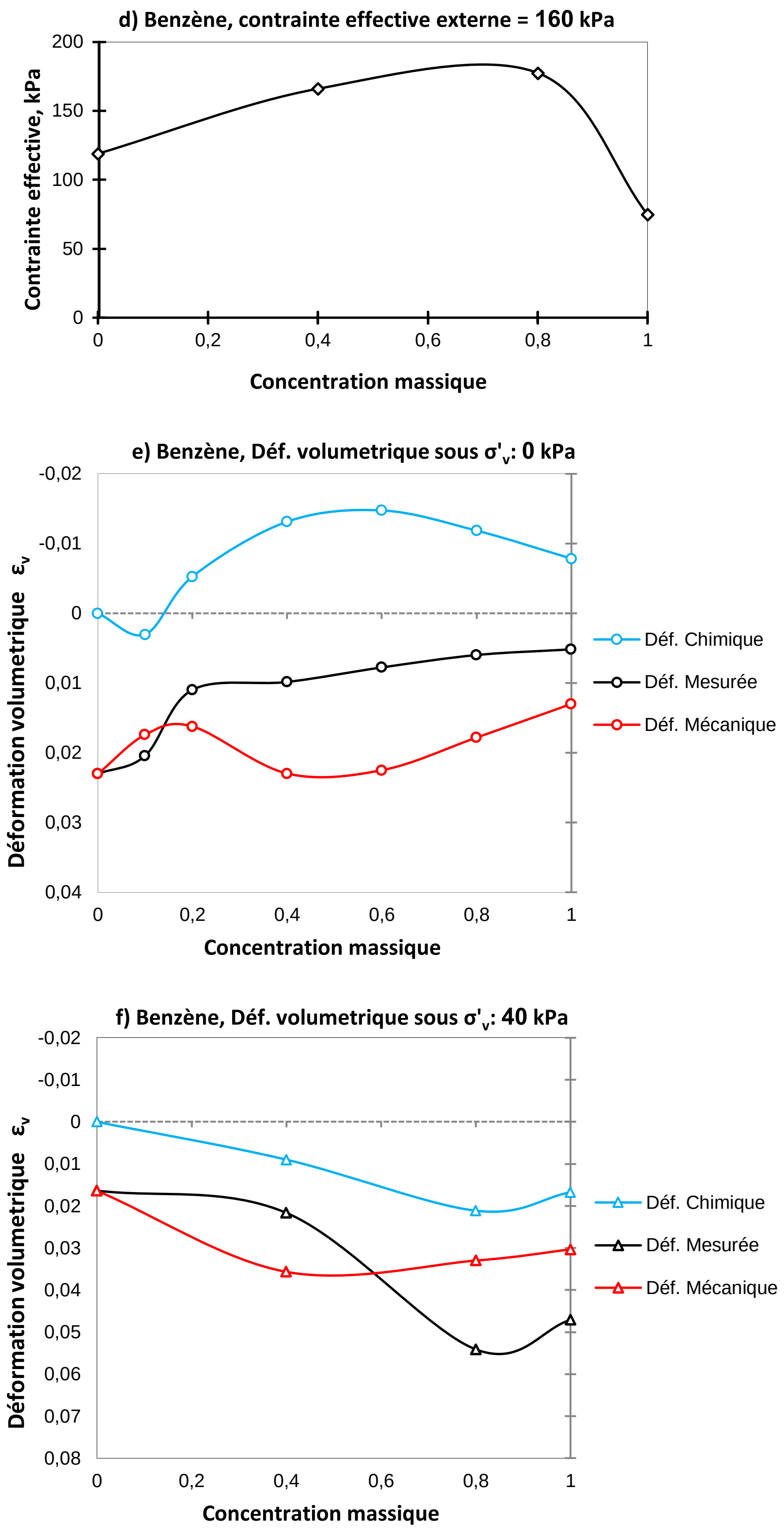
La déformation plastique volumétrique est définie par la règle d'écoulement associée comme suit :

$$\varepsilon_v^P(p';c) = \varepsilon_v - \varepsilon_v^e(p') - \varepsilon_v^{c,e}(c) \quad (4.14)$$

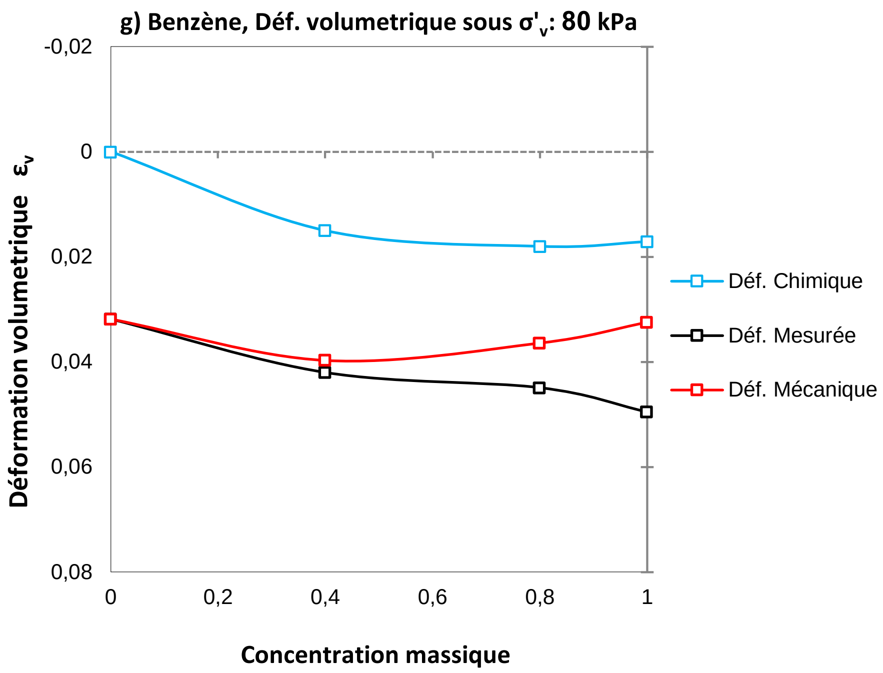
La figure (4.29) montre les valeurs mesurées dans les expériences et les prédictions du modèle de la déformation volumétrique totale à différentes charges externes par rapport aux concentrations de benzène dans l'argile de référence.



Suite Figure (4.29)



Suite Figure (4.29)



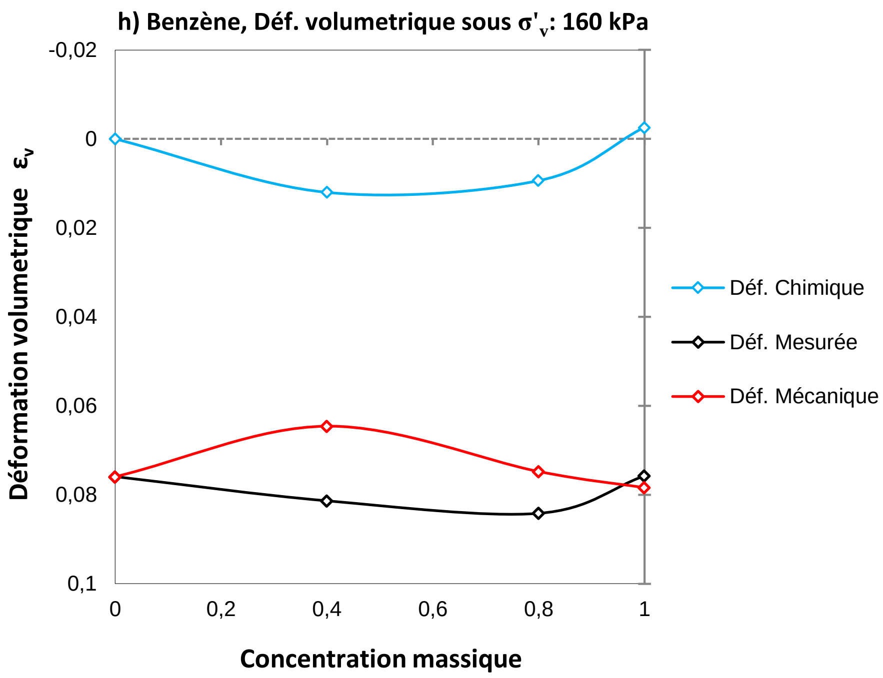


Figure 4.29 : résultats expérimentales et prévisions du modèle pour la réponse volumétrique de l'argile de Constantine imprégnée de benzène sous une surcharge extérieure de 0 à160 kPa. (a) à (d) contrainte verticale effective en fonction de la concentration, (e) à (h) déformation volumétrique en fonction de la concentration (Kahlouche et al., 2021).

La déformation volumétrique totale ressemble au tassement dû à la consolidation statique initiale sous charge dans l'eau uniquement, suivi du tassement dû à l'écoulement de l'eau et donc du liquide chimique. Le tableau (4.6) donne les valeurs de tassement. La figure 4.29 (a-d) montre que les contraintes effectives totales mesurées augmentent de façon régulière et monotone avec la concentration jusqu'à une valeur optimale proche de 40-60%, suivie d'une diminution rapide jusqu'à une valeur bien inférieure aux valeurs initiales (pour c=100%). Les différences entre les contraintes mesurées et donc les contraintes induites mécaniquement sont considérées dans ce modèle comme celles de l'expansion chimique.

En outre, la figure 4.29 (e-h) illustre une composante de la déformation volumétrique qui peut résulter de charges purement mécaniques en l'absence de tout effet chimique. Ces charges purement mécaniques comprennent la contrainte verticale appliquée à l'extérieur et également la déformation à l'intérieur de l'échantillon induite par les forces d'infiltration intégrées. Une moyenne est prise pour la contrainte d'infiltration appropriée ($P_{max}/2$). Il convient de noter que la déformation à certains états a été calculée en incluant l'historique de chargement et de déchargement dans un état élastique, lorsque la contrainte totale pendant l'écoulement des contaminants était uniquement celle imposée pendant l'écoulement de l'eau. La différence entre la contrainte mesurée et la contrainte induite mécaniquement est due aux effets chimiques.

Pour les échantillons non comprimés, la déformation mesurée à la plus faible concentration de bits peut être inférieure à celle qui se produit pendant l'écoulement de l'eau, ainsi qu'à la déformation due à la charge mécanique. La déformation induite chimiquement est donc expansive dans toutes les concentrations respectées, et augmente avec la concentration jusqu'à environ 60%. Cependant, pour les concentrations supérieures à 80 %, la différence de déformation semble être compressive. Pour les échantillons pré-compressés, les courbes de déformation (mesurées) sont très différentes, en particulier à c=80 et 100%, de sorte que la déformation induite chimiquement est différente de celle des échantillons qui n'ont pas été pré-compressés. Par conséquent, la déformation chimique est compressive, et à c=100% elle devient plus petite qu'à c=0%. Il faut noter que les déformations totales (mesurées) dans les échantillons non comprimés imprégnés de benzène sont expansives à faible concentration. Puis, pour les échantillons précomprimés à des concentrations intermédiaires, l'argile apparaît plus consolidée, et enfin, à des concentrations élevées, elle redevient moins consolidée.

Lors de l'imprégnation de l'argile avec du benzène après l'écoulement d'eau pure sans contrainte externe, un tel état (déformation chimio-élastique) peut se produire à de faibles concentrations, en raison de l'augmentation des contraintes moyennes d'infiltration. Une

norme est prise pour la contrainte d'infiltration capable ($P_{max}/2$), de 56 kPa à 73 kPa et 83,5 kPa, à des concentrations de 10 et 20 % respectivement, ce qui entraîne un faible allègement de la contrainte effective, comme le montre la figure 4.29 (a-d). Le taux de déformation mesuré associé à ce vide est en expansion, mais devrait résulter d'une décharge élastique, ce qui entraîne une diminution de la déformation totale en compression, comme le montre la figure 4.29 (a). Nous supposons que le ramollissement chimique jusqu'à c=20% n'affecte pas encore visiblement la surface d'élasticité. Cependant, à c=40%, les pressions de fuite augmentent en raison du changement de viscosité de la perméabilité, ce qui entraîne un léger rendement, et nous ne considérerons donc que les états élastiques à c=40%. On suppose donc que la déformation chimique élastique pure se produit à c=40%. Après une légère augmentation de la contrainte effective à c=40%, la chute de la déformation commence. Malgré la contrainte produite par la fuite et donc à la pression effective, le gonflement de l'éprouvette est arrêté. La présence d'une différence de déformation en compression aux concentrations supérieures à environ c=60 %, malgré la décharge de la contrainte effective, nous a conduit à supposer que la consolidation chimio-plastique s'est produite. En outre, aux concentrations comprises entre (c=80 % et c=100 %, il n'y a pas de changement significatif de la contrainte effective, et donc pas de changement de la contrainte mécanique attendue, et il n'y a pas de changement significatif de la déformation totale mesurée. Cela suggère qu'aux concentrations comprises entre c=80% et c=100%, il n'y a pas de consolidation chimio-plastique supplémentaire, à attribuer à une contrainte effective de visite plus rapide que le ramollissement chimique, provoquant un déchargement. Cela suggère également qu'aux concentrations comprises entre (c=80% et c=100%), il n'y a pas de déformation expansive chimio-élastique supplémentaire.

4.4.3.2.1. Courbe de ramollissement chemo-mécanique de l'argile de Constantine

La figure (4.30) montre les résultats d'analyse obtenus par HPLC sur des échantillons d'argile pollués par du benzène. Une certaine fluctuation du taux de contamination est observée au cours des essais (pendant 24 heures). Cette fluctuation reflète l'effet de saturation du sédiment par la contamination, suivi d'un effet de lixiviat. On peut également déduire que le phénomène d'hystérésis entre la quantité absorbée et la quantité restant en solution met en évidence l'existence de la réaction réversible entre absorption et désorption.

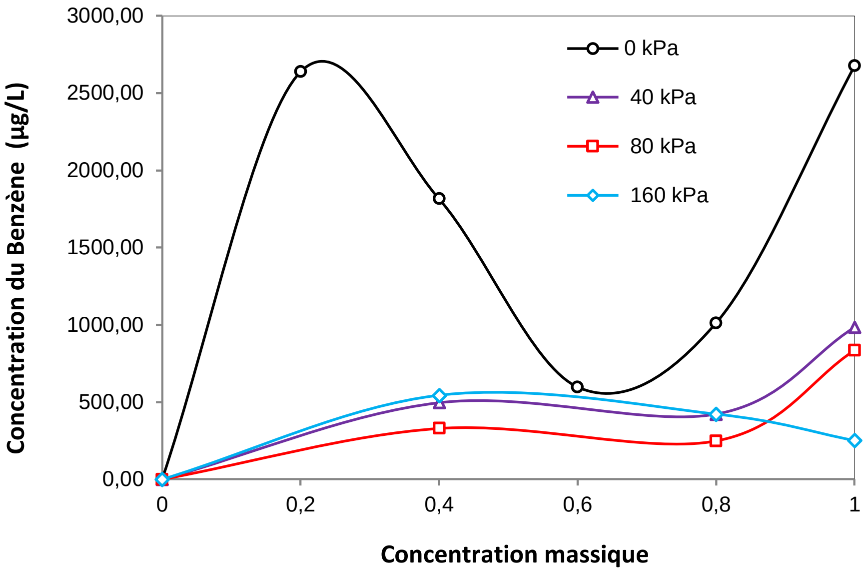


Figure 4.30 : Variation de la concentration du benzène absorbée et la concentration massique de la mixture injecté dans l'argile de Constantine, sous plusieurs surcharges extérieur (Kahlouche et al., 2021).

La sensibilité est évaluée quantitativement pour déterminer la fonction d'adoucissement chimique *S(c)*. Ainsi, une règle exponentielle de ramollissement chimique insensible à la charge est interpolée entre tous les points disponibles obtenus expérimentalement par analyse HPLC sur des échantillons de sol prélevés après les essais de consolidation chemo-mécanique. La fonction de ramollissement chimique (Eq. 4.15) est donc proposée par Hueckel (1997) comme une simple règle exponentielle :

$$S(c) = \exp(-\mathrm{ac}) \tag{4.15}$$

où *(a)* est l'exposant de ramollissement chimique et *(c)* est la concentration massique.

La figure (4.31) montre la courbe de tendance reliant la concentration massique et le ramollissement chimique des sols imprégnés de benzène ; cette courbe a la même forme générale que celle proposée par Hueckel (1997) sur la base des données expérimentales sur l'argile de Sarnia imprégnée d'un mono-contaminant organique (éthanol et dioxane) rapportées par Fernandez et Quigley (1991).

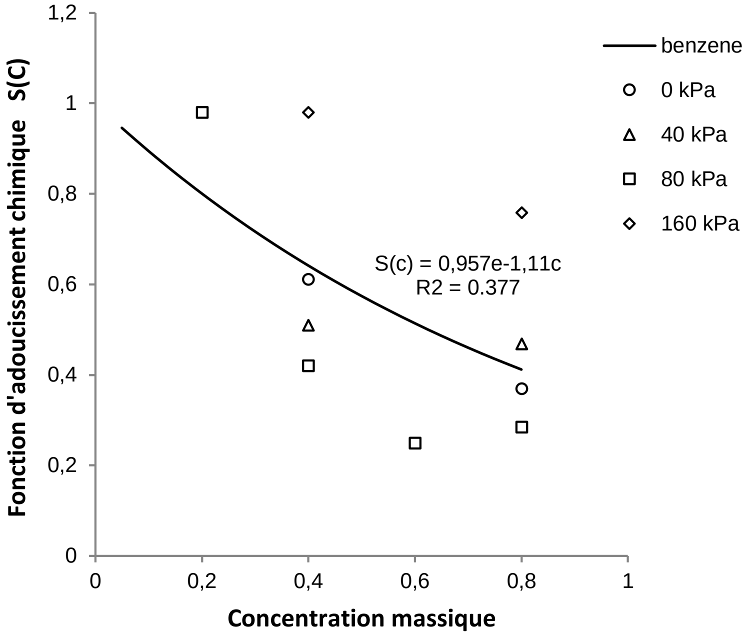


Figure 4.31 : Fonction d'adoucissement chimique S(c) de l'argile de Constantine imprégné de benzène (Kahlouche et al., 2021).

Il existe cependant une différence remarquable, comme l'apparition d'un nouveau paramètre (appelé A dans cette étude). Ce paramètre purement expérimental dépend à la fois de la nature chimique du contaminant et de l'environnement qu'il traverse (Kahlouche et al., 2021). Cela conduit à une nouvelle formulation de l'équation (4.15) comme suit :

$$S(c) = \mathbf{A} \cdot \exp(-\mathrm{ac}) \quad (4.16)$$

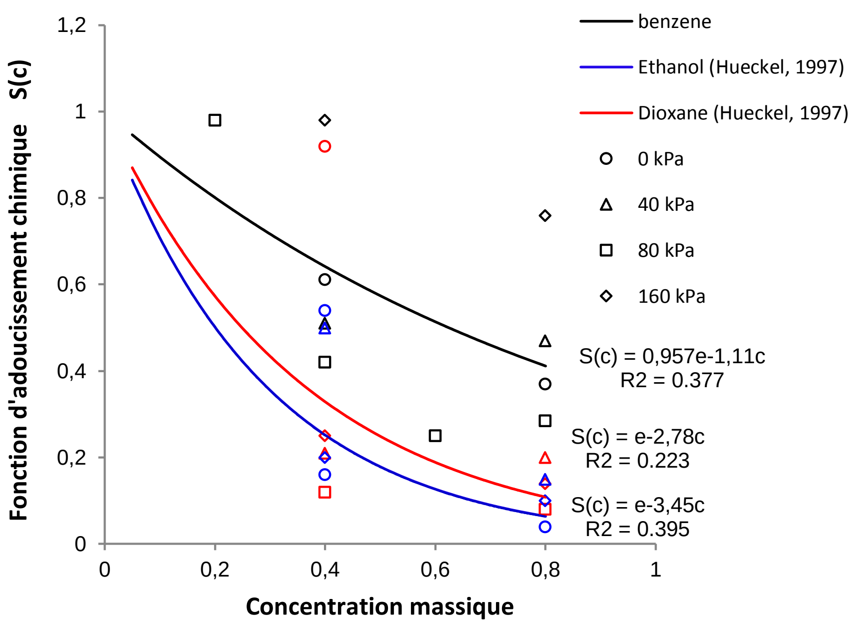


Figure 4.32 : Fonction d'adoucissement chimique S(c) en fonction de la concentration massique pour :a) benzène, b) Ethanol, c) Dioxane (Kahlouche et al., 2021).

La figure (4.32) montre les différents allures de la fonction de ramollissement chemo-mécanique de différentes argiles contaminées par plusieurs types de solutions organiques, ce qui diffère légèrement des valeurs obtenues par Hueckel (1997) pour l'éthanol et le dioxane.

Il apparaît donc que l'exposant de ramollissement chimique du benzène (a=1,11) est inférieur à celui du dioxane (a=2,78) et de l'éthanol (a=3,45). Cette faible valeur de l'exposant chimique de ramollissement du benzène est due à sa faible solubilité dans l'eau. De plus, la valeur du paramètre du benzène (A=0,957), définie selon l'équation (4.14), diffère légèrement des valeurs obtenues par Hueckel (1997) pour l'éthanol et le dioxane (A=1). Les coefficients de détermination (R^2) sont faibles, ce qui implique une faible corrélation des données avec les courbes de tendance proposées pour : le benzène (R^2 = 0,377), le dioxane (R^2 = 0,233) et l'éthanol (R^2 = 0,395). Cette situation est due à la dispersion des valeurs des résultats de l'analyse chimique obtenus pour une concentration constante. Cette dispersion est probablement due à la large gamme de valeurs des charges imposées (0-40-80-160) kPa attribuées à chaque concentration. Pour remédier à cette situation, il est nécessaire de répéter le même protocole d'analyse chimique mais avec un grand nombre d'échantillons, c'est-à-dire de réduire la différence d'intervalle entre les charges imposées et la concentration chimique.

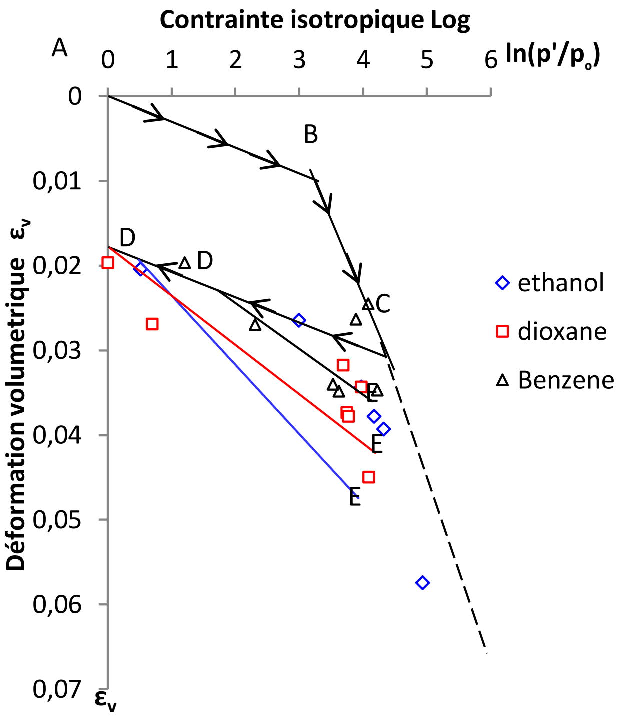


Figure 4.33 : Comparaissent des résultats expérimentales des Contrainte isotropique logarithmique en fonction de la déformation volumétrique dans une compression 1-D (oedométrique) pour l'argile de Constantine imprégné de benzène et l'argile de Sarnia imprégné d'éthanol et de dioxane et ABC est la charge due aux forces d'infiltration pendant l'écoulement de l'eau, C-D correspond à la décharge due à la chute de la force d'infiltration et à la consolidation chemo-plastique, D-E est la charge plastique de l'argile imprégné par contaminant chimique.(Kahlouche et al., 2021).

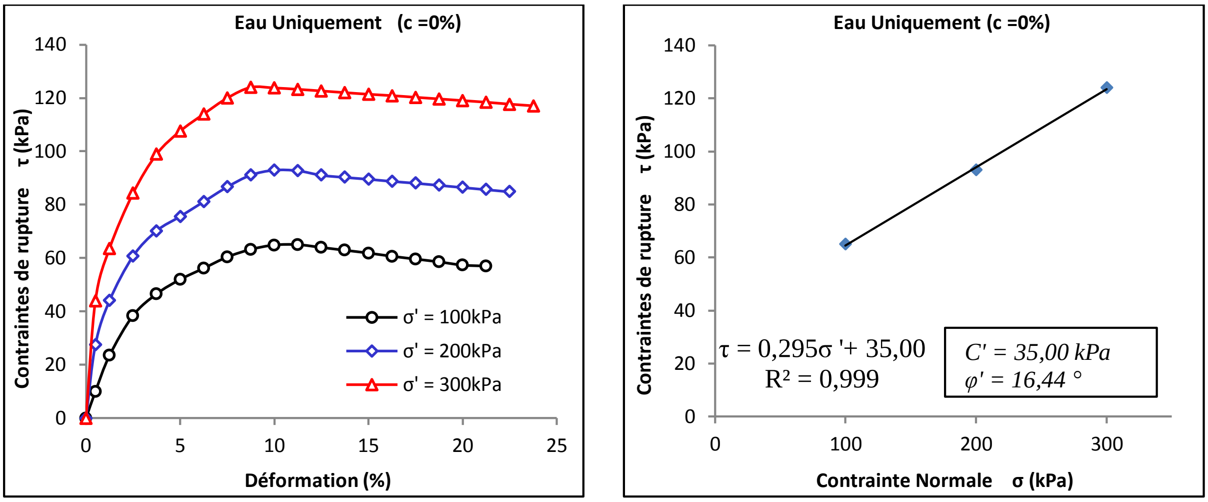
De plus, la figure (4.33) montre les trajectoires de chargement dans la contrainte isotrope Log $ln\,(p'/p_0)$ en fonction de la déformation volumétrique ε_v en compression 1-D. réalisée sur des échantillons d'argile de Constantine imprégnés de benzène, comparée aux résultats de l'argile de Sarnia imprégnée d'éthanol et de dioxane (Fernandez et Quigley, 1991).

Le chemin ABC représente la charge due aux forces d'infiltration pendant l'écoulement de l'eau seulement (c=0%). Le chemin CD est une décharge due à la diminution de la force d'infiltration et à la consolidation chemo-plastique, en effet selon l'Eq. (4.13) nous avons une diminution de la valeur ε_v avec une réduction de la quantité ε_v^e dans l'Eq. (4.12) et une déformation chimio-élastique $\varepsilon_v^{c,e}(c) = 0$. Les chemins de tendance D-E représentant la charge plastique des argiles imprégnées de contaminant chimique pur (c = 100%), ont été obtenus, en utilisant les résultats expérimentaux du Tableau (4.6).
Ainsi, lors du chargement post-dommage (DE) sur l'argile de Sarnia, il est facile de voir que la pente de la ligne DE de l'éthanol (2,37 %) était presque deux fois plus forte que celle du dioxane (1,48 %). Pour l'argile de Constantine imprégnée de benzène, cette pente est de l'ordre de 1,63 %, proche de l'effet du dioxane. L'effet du polluant insoluble qu'est le benzène sur les argiles a donc une influence plus fiable sur la déformabilité que le contaminant soluble (Kahlouche et al., 2021).

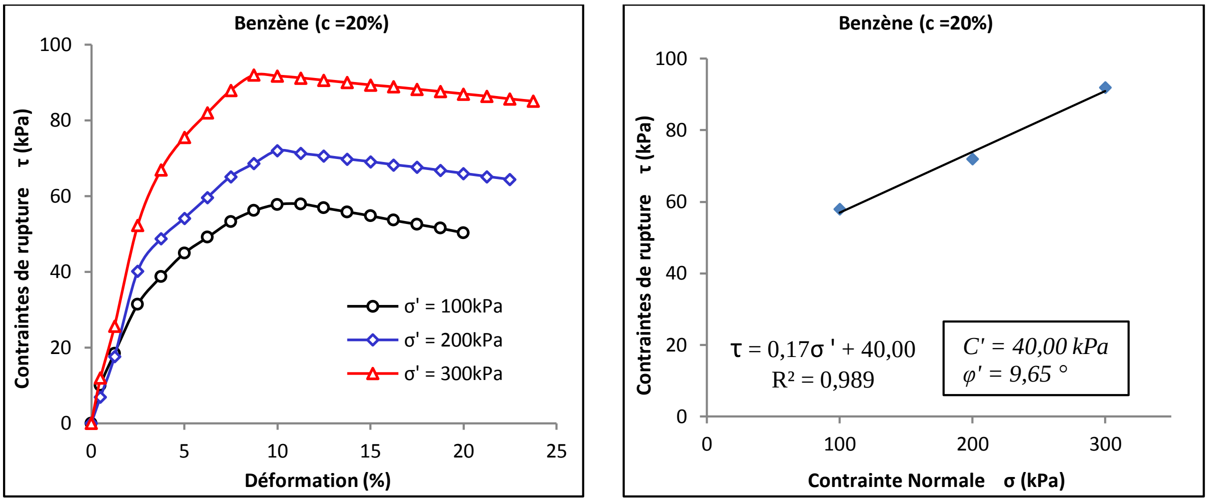
4.4.3.3. Pendant l'essai de cisaillement direct

L'essai de cisaillement a été réalisé sur des échantillons d'argile naturelle saturés d'eau distillée et de solution de benzène à différentes concentrations afin d'évaluer le degré d'irréversibilité des effets chimiques sur le comportement mécanique des échantillons. La figure (4.34) illustre l'évolution de la résistance au cisaillement de l'argile en fonction du déplacement horizontal sous les trois contraintes normales appliquées.

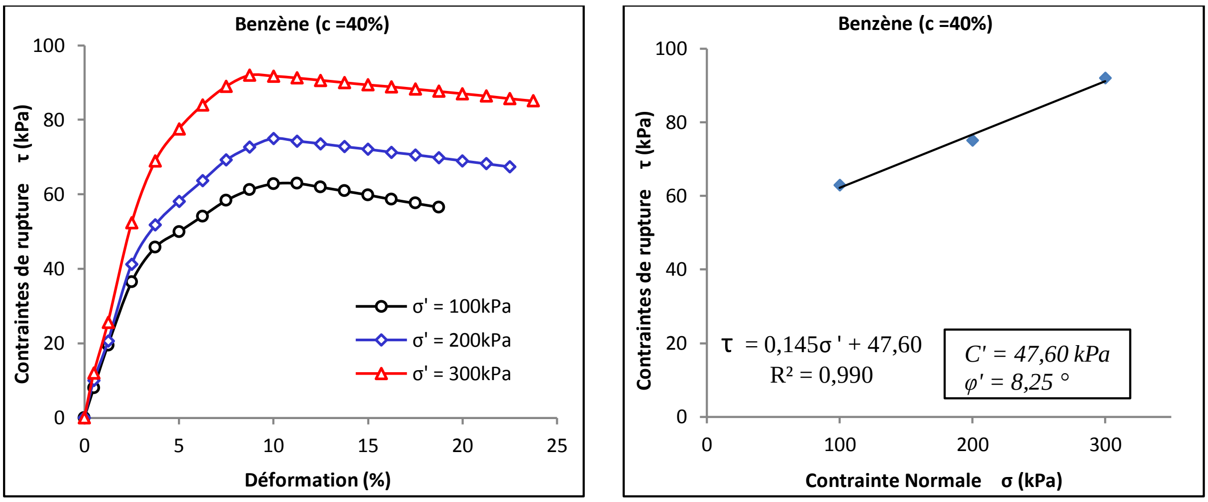
a)



b)

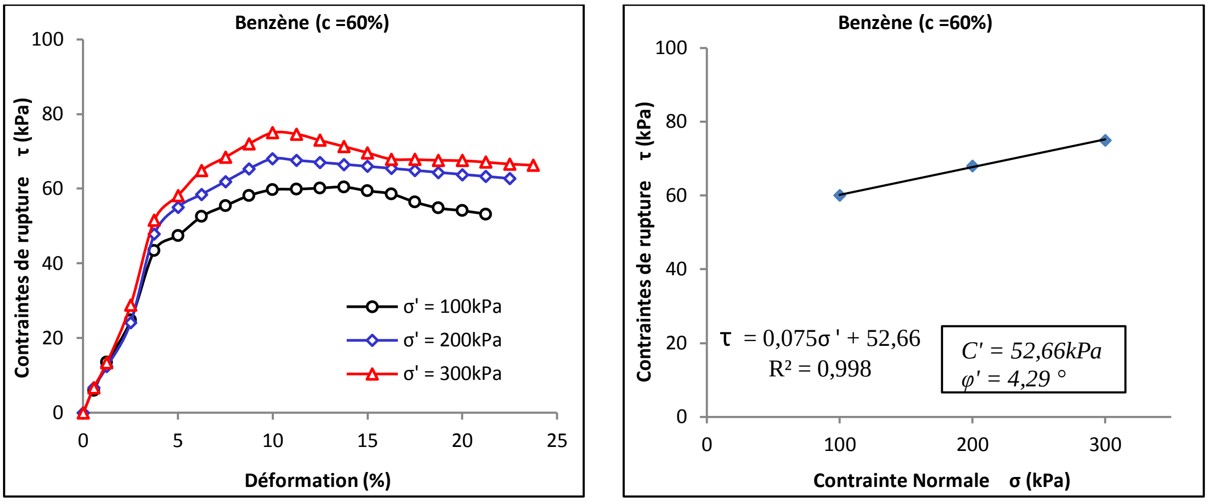


c)

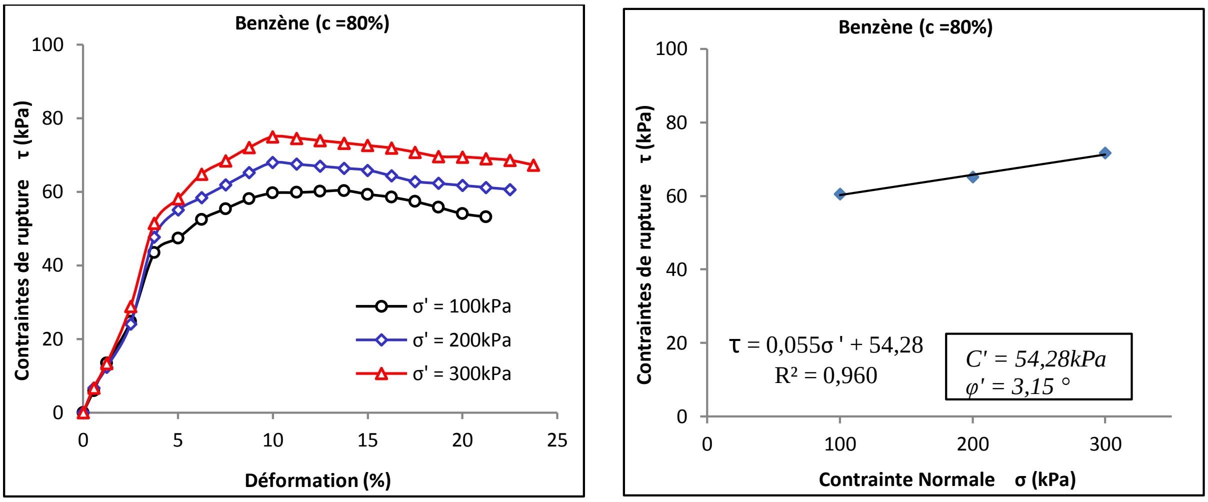


Suite Figure (4.34)

d)



e)



f)

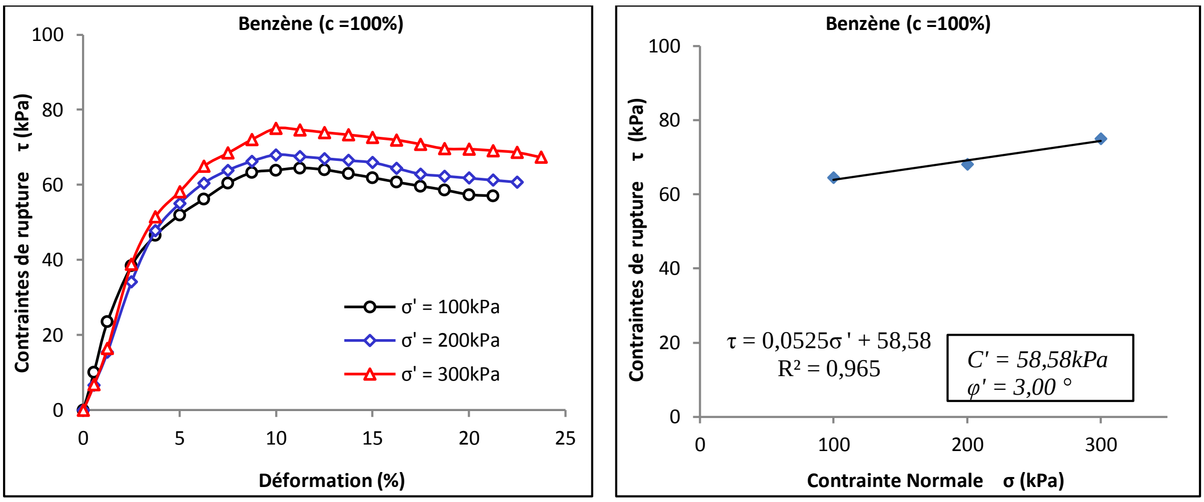


Figure 4.34 : Résultats expérimentale de la résistance au cisaillement en fonction du déplacement horizontal pour l'argile saturée avec a) l'eau uniquement ; (a-f) Benzène à différentes concentrations, respectivement (Kahlouche et al., 2021).

La figure 4.34 (a-f) montre que la résistance au cisaillement des échantillons préalablement saturés d'eau uniquement et d'une solution de benzène à différentes concentrations suggère un certain degré de réversibilité des effets chemo-mécaniques ; c'est-à-dire que l'augmentation de l'angle de frottement induite par les échantillons initiaux saturés d'eau distillée uniquement est partiellement annulée (diminution significative) par l'inondation ultérieure avec une solution de benzène à différentes concentrations.

Les résultats listés dans le tableau (4.7) montrent la variation de la cohésion et de l'angle de frottement du sol saturé avec de l'eau seule ou une solution de benzène, indiquant une forte augmentation de la cohésion (C' de 35 kPa à 58,58 kPa) et, à l'inverse, une diminution significative de l'angle de frottement (φ′ de 16,44° à 3°).

Tableau 4.7 Variation de la cohésion et de l'angle de frottement en fonction des échantillons d'argile saturés d'eau uniquement ou de benzène à différentes concentrations (Kahlouche et al., 2021).

	Eau seulement	Benzène Concentration massique %				
	c=0%	c=20%	c=40%	c=60%	c=80%	c=100%
Cohésion C′ (kPa)	35.00	40.00	47.60	52.66	54.28	58.58
Angle de frottement φ′ (°)	16.44	9.65	8.25	4.29	3.15	3.00

Cette diminution est partiellement compensée par une augmentation de la cohésion (Figure. 4.35). Il est également important de noter que les variations de la cohésion et de l'angle de frottement en fonction de la matrice du sol saturé en produits chimiques organiques sont non linéaires.

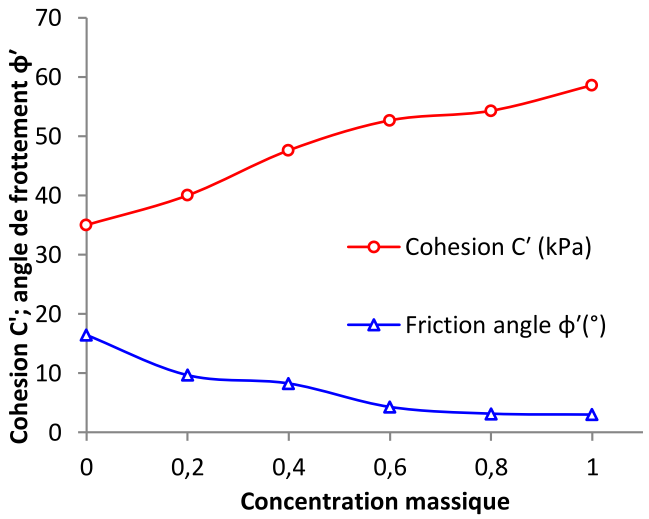


Figure 4.35 : variations de la cohésion et de l'angle de frottement en fonction de la matrice du sol saturé en Benzène à différentes concentrations (Kahlouche et al., 2021).

La figure (4.35), montre l'effet du benzène sur la variation des caractéristiques mécaniques du sol, l'angle de frottement internet et la cohésion. Nous observons que la cohésion augmente significativement d'une valeur initiale de 36.18 kPa (valeur correspondant à une saturation en eau uniquement) à une valeur finale de 58.58 kPa (valeur correspondant à une saturation en benzène pur) avec un taux d'augmentation d'environ 62%. D'autre part, les mêmes concentrations de benzène nous ont donné une diminution exponentielle de l'angle de frottement interne, nous avons un taux de diminution de l'ordre de 81.7%.

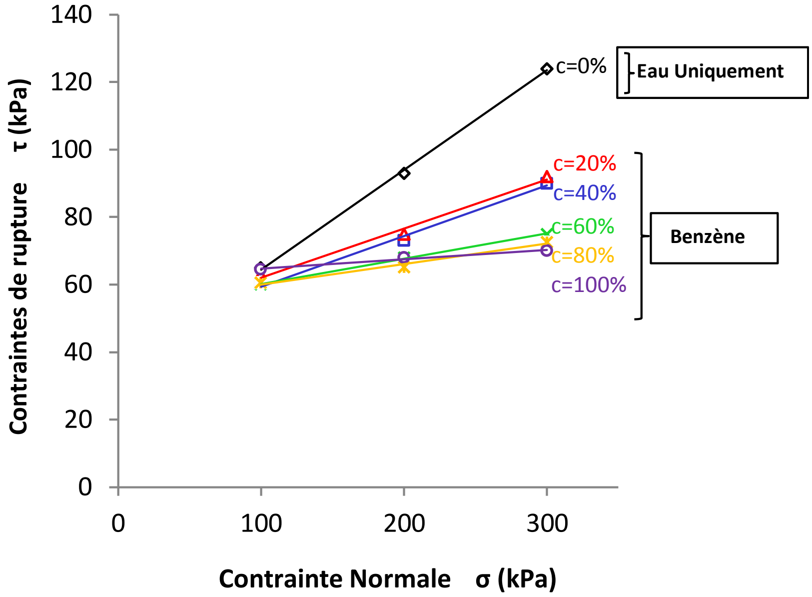


Figure 4.36 : contraintes de rupture dans le plan de Mohr pour l'argile de Constantine saturé en Benzène à différentes concentrations (Kahlouche et al., 2021).

La figure (4.36) montre les contraintes de rupture dans le plan de Mohr pour l'argile de Constantine imprégnée d'eau ou de solution de benzène à différentes concentrations. Les essais de cisaillement direct donnent des résultats très comparables à ceux des essais de compression interprétés par la méthode habituelle et à ceux des résultats des essais de compression interprétés en tenant compte de l'inclinaison des plans de rupture. En effet, les lignes droites qui délimitent l'axe contenant les points représentatifs des essais de cisaillement dans le plan (σ', τ), (Fig. 4.35) sont définies respectivement par les paramètres (C', φ') dans les échantillons contaminés à différentes concentrations.

Les échantillons soumis à l'essai de cisaillement direct ayant été cisaillés dans des plans horizontaux a priori non affectés par la fissuration de l'argile, la résistance mesurée est celle de la matrice argileuse, ce qui confirme les conclusions de l'analyse des résultats des essais de compression.

L'effet de l'augmentation de la concentration de benzène provoque un changement de comportement sous la forme d'un aplatissement des lignes d'états critiques. Ainsi et à titre d'exemple pour une configuration initiale c'est-à-dire avant contamination, si nous avons un état de contrainte représenté par un point de coordonnées σ =200kPa, τ =80kPa dans le référentiel σ : contrainte normale et τ : contrainte tangentielle (voir Figure 4.36), cet état est dit élastique. Maintenant, si nous prenons le même point mais par rapport à une concentration différente ($c \neq 0$), nous observons que l'état de contrainte du sol correspondant est dans l'état de rupture. Nous pouvons donc conclure que le même sol et sous l'effet de la contamination par le benzène devient moins élastique (Kahlouche et al., 2021).

Les conditions expérimentales choisies (essai de type consolidé et drainé) indiquent une diminution de l'angle de frottement et une augmentation de la cohésion. Un mauvais contrôle des conditions de drainage peut être à l'origine des résultats observés. En effet, on peut supposer que la formation de zones de fissuration au voisinage du plan de cisaillement imposé accélère le drainage au cours de l'essai.

La complexité des phénomènes mis en jeu nécessiterait la réalisation d'essais où les conditions expérimentales sont mieux contrôlées (comme dans le cas d'un appareil triaxial). D'autre part, l'influence de la nature du liquide de saturation sur les propriétés mécaniques des sols argileux étudiés montre la prépondérance des interactions de nature physico-chimique entre le fluide interstitiel et les particules d'argile dans ce type de sol. Cependant, d'un point de vue qualitatif, on observe une augmentation significative des caractéristiques mécaniques des sols argileux saturés en solution benzénique par rapport aux mêmes sols saturés en eau.

En pratique, il semble qu'un afflux massif de solution de benzène dans une masse de sol testée ne représente pas une menace pour sa stabilité. Cependant, on peut noter qu'un sol totalement saturé en solution de benzène était un cas limite jamais observé en pratique, car un hydrocarbure non miscible à l'eau ne peut pas remplacer totalement l'eau dans la matrice argileuse du sol. Il est probable que la résistance mécanique du sol soit peu affectée par la présence d'un produit chimique organique.

Les interactions chemo-mécaniques et les changements de volume dans l'argile sont principalement contrôlés par la résistance au cisaillement aux points de contact étroits, car les changements de volume se produisent principalement en raison du glissement entre les particules (Sridharan & Rao, 1973 ; 1979). Une sorte de corrélation pourrait donc exister entre la résistance au cisaillement résiduelle et l'indice de compression, mais ce n'est pas le

cas. En effet, un angle de frottement plus faible pour une solution organique est associé à une diminution de l'indice de compression au lieu de l'augmentation attendue, alors qu'un angle de frottement plus élevé induit par une infiltration de benzène coïncide avec des changements négligeables de l'indice de compression.

Une explication possible de cette incohérence est que les changements de volume de la kaolinite pourraient être au moins partiellement liés au glissement des points de contact bord à bord (Kahlouche et al., 2021).

4.5. Conclusion

Des analyses expérimentales ont été réalisées sur des échantillons d'argile naturelle, saturés d'eau distillée et de solution de benzène à différentes concentrations. Les résultats montrent que le comportement mécanique de l'argile naturelle intacte est fortement influencé par les produits chimiques organiques. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de l'étude expérimentale :

1. Les propriétés hydrauliques sont légèrement influencées par les produits chimiques organiques. Ces effets sont légèrement corrélés avec : la solubilité dans l'eau, la constante diélectrique, la polarité et le fait que le sol soit exposé ou non à une solution organique pure ou à une solution diluée. Ceci est cohérent avec la croyance générale que les interactions entre les particules d'argile sont principalement mécaniques.

2. Les solutions organiques (benzène) influencent la compressibilité unidimensionnelle, lorsque le liquide de saturation passe de l'eau au benzène (c = 0 à 100%), les résultats indiquent une forte augmentation de la compressibilité (Cc = 0,20 à 0,81) et une augmentation significative du gonflement (Cs = 0,04 à 0,19). Cependant, les résultats des essais oedométriques avaient montré qu'un benzène non miscible à l'eau ne pouvait pas remplacer totalement l'eau dans la matrice argileuse d'un sol initialement saturé en eau. Le tassement qui se produit sous une zone de déversement d'hydrocarbures purs est donc susceptible d'être beaucoup plus important que les valeurs initiales de compressibilité (c=0%).

3. La présence de contraintes verticales effectives sur l'argile consolidée en présence d'eau avant la perméation du benzène, entraîne une uniformité dans le colmatage des grands pores et des fissures de retrait provoquées par la décompression initiale des échantillons. Par conséquent, ce colmatage conduit à une augmentation de la conductivité hydraulique. La contamination sous une surcharge externe de compression relativement modeste a produit une faible déformation plastique en compression et une perméabilité pratiquement stable. Dans le cas d'une contrainte verticale moyenne, on a constaté une diminution de la compressibilité et une augmentation des taux d'incorporation dans les échantillons soumis à un flux à forte concentration, lorsque les pressions appliquées étaient faibles et les indices des vides initiaux étaient élevés.

4. Tous les résultats confirment l'influence du polluant à différentes concentrations sur le comportement mécanique du sol et contribuent également à une augmentation significative de la cohésion. Le sol devient compressible et gonfle simultanément ; plus cohésif et moins frictionnel ; moins élastique. De plus, les échantillons d'argile naturelle intacte ont des angles de frottement qui varient significativement avec la variation de la concentration ; c'est-à-dire que l'angle de frottement est plus petit avec des concentrations élevées et plus élevé avec des concentrations faibles. Le liquide organique (benzène) joue un rôle important dans ce processus. Ces effets sont également partiellement réversibles, ils sont donc probablement liés à un changement des propriétés de la surface basale principalement dû à des réactions chimiques-base sur les sites de surface.

5. Les interactions chemo-mécaniques et les changements de volume dans l'argile sont principalement contrôlés par la résistance au cisaillement aux points de contact étroits, les changements de volume étant principalement dus au glissement entre les particules. Il existe donc une sorte de corrélation entre la résistance au cisaillement et l'indice de compression. En effet, un angle de frottement plus faible induit par l'infiltration de benzène est associé à une augmentation de l'indice de compression, tandis qu'un angle de frottement plus élevé coïncide avec des changements significatifs de l'indice de compression. Une explication possible de cette cohérence est que les changements de volume dans l'argile pourraient être liés au glissement des plans de contact entre les particules.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse vise à comprendre le comportement chemo-hydro-mécanique d'une argile naturelle extraite de la région de Constantine à proximité d'une zone industrielle traversée par un important réseau de pipelines de carburant, certains de ces pipelines passant à proximité des zones urbaines.

Cette thèse vise à étudier les effets d'un liquide chimique organique sur le comportement mécanique de l'argile en général. En particulier, les effets d'un hydrocarbure léger (BTEX : Benzène). Qui a des retombées essentiellement environnementales et économiques.

Plusieurs conclusions peuvent être émises à la suite de ce travail :

On a commencée par un état de l'art sur le comportement chemo-hydro-mécanique des argiles. Des événements géologiques peuvent avoir un impact important sur la formation et sur l'évolution de la structure des argiles naturelles. En dehors de la zone élastique où la structure du sol est supposée intacte, la variation de la structure dépend du mode de plastification : en compression, en gonflement ou en cisaillement. Des propriétés hydro-mécaniques de L'argile de Constantine étudiées dans ce travail et qui montrent que (i) Les essais préliminaires basés sur le critère de conductivité hydraulique (essais oedométriques) par l'eau et le lixiviat diminue relativement lors de la transition eau/benzène, ce qui pourrait s'expliquer par le développement de la macroporosité dans l'argile testée. La compressibilité mesurée lors des essais oedométriques de l'argile naturelle saturée en benzène est environ quatre fois supérieure à celle des échantillons saturés en eau. Ainsi que pour la résistance au cisaillement, il a été démontré qu'une diminution significative de la résistance au cisaillement des échantillons se produisait lorsque le sol était saturé de benzène.

La conductivité hydraulique et la perméabilité intrinsèque déterminées par l'analyse inverse des courbes de consolidation sont semi -logarithmiquement linéaires avec l'indice des vides. L'analyse des résultats des essais de perméabilités met en évidence l'effet déterminant des macro-pores sur la perméabilité du sol. Les profils de perméabilité de l'Argile de constantine montrent que les résultats obtenus s'accordent de façon satisfaisante avec ceux dans la littérature.

Les propriétés hydrauliques sont légèrement influencées par les produits chimiques organiques. Ces effets sont légèrement corrélés avec la solubilité dans l'eau, la constante diélectrique, la polarité et le fait que le sol soit exposé à une solution organique pure ou à une

solution diluée. Ceci est cohérent avec la croyance générale que les interactions entre les particules d'argile sont principalement mécaniques.

En se basant sur la granulométrie, la minéralogie, la microstructure et propriétés physiques, on constate que l'argile est du type "kaolinite" ayant une distribution poreuse poly-modale ; la capacité de gonflement est moyenne, malgré sa faible densité. Les images micrographiques montrent un aspect poreux du matériau étudié, ce qui va faciliter la fixation de contaminant organique sur le support lors de la préparation des catalyseurs. Par conséquent, le contaminant pénètre et est bien distribué sur l'argile.

De plus, on a observé (i) une évolution du module œdométrique avec la contrainte verticale, (ii) une évolution des pentes de compression et de gonflement avec le rapport σ_v/σ_s, (iii) une bi-linéarité du coefficient de gonflement avec la pente de gonflement, (iv) une évolution de la microstructure au cours du chemin de chargement.

Ces phénomènes confirment la compétition entre les effets physico-chimique et mécanique ainsi que son évolution au cours du chargement/déchargement. La contrainte exterieur imopsé séparant les deux domaines élastique et plastique dont chacun est dominé par un effet correspond. Donc l'identification de gonflement s permet de déterminer d'une façon appropriée la limite élastique des argiles intactes. Cette différence pourrait être due à la différence en technique de prélèvement d'échantillons soit en blocs ou en carotte.

Une simple loi de comportement chemo-hydro-mécanique inspirée de la compétition entre les effets physico-chimique et mécanique a été proposée et appliquée à l'argile de Constantine. La comparaison entre les résultats expérimentaux et de la simulation montre que ce modèle est capable de reproduire les principaux aspects liés à la variation volumique des argiles raides naturelles sous des cycles de déchargement –rechargement, permettant de tenir compte des effets du gonflement et de la compétition entre l'effet mécanique et l'effet physico-chimique.

Les solutions organiques (benzène) influencent la compressibilité unidimensionnelle, lorsque le liquide de saturation passe de l'eau au benzène (c = 0 à 100%), les résultats indiquent une forte augmentation de la compressibilité (Cc = 0,20 à 0,81) et une augmentation significative du gonflement (Cs = 0,04 à 0,19). Cependant, les résultats des essais oedométriques avaient montré qu'un benzène non miscible à l'eau ne pouvait pas remplacer totalement l'eau dans la matrice argileuse d'un sol initialement saturé en eau. Le tassement qui se produit sous une

zone de déversement d'hydrocarbures purs est donc susceptible d'être beaucoup plus important que les valeurs initiales de compressibilité (c=0%).

La présence de contraintes verticales effectives sur l'argile consolidée en présence d'eau avant la perméation du benzène, entraîne une uniformité dans le colmatage des grands pores et des fissures de retrait provoquées par la décompression initiale des échantillons. Par conséquent, ce colmatage conduit à une augmentation de la conductivité hydraulique. La contamination sous une surcharge externe de compression relativement modeste a produit une faible déformation plastique en compression et une perméabilité pratiquement stable. Dans le cas d'une contrainte verticale moyenne, on a constaté une diminution de la compressibilité et une augmentation des taux d'incorporation dans les échantillons soumis à un flux à forte concentration, lorsque les pressions appliquées étaient faibles et les indices des vides initiaux étaient élevés

Tous les résultats confirment l'influence du polluant à différentes concentrations sur le comportement mécanique du sol et contribuent également à une augmentation significative de la cohésion. Le sol devient compressible et gonfle simultanément ; plus cohésif et moins frictionnel ; moins élastique. De plus, les échantillons d'argile naturelle intacte ont des angles de frottement qui varient significativement avec la variation de la concentration ; c'est-à-dire que l'angle de frottement est plus petit avec des concentrations élevées et plus élevé avec des concentrations faibles. Le liquide organique (benzène) joue un rôle important dans ce processus. Ces effets sont également partiellement réversibles, ils sont donc probablement liés à un changement des propriétés de la surface basale principalement dû à des réactions chimiques-base sur les sites de surface.

Les interactions chemo-mécaniques et les changements de volume dans l'argile sont principalement contrôlés par la résistance au cisaillement aux points de contact étroits, les changements de volume étant principalement dus au glissement entre les particules. Il existe donc une sorte de corrélation entre la résistance au cisaillement et l'indice de compression. En effet, un angle de frottement plus faible induit par l'infiltration de benzène est associé à une augmentation de l'indice de compression, tandis qu'un angle de frottement plus élevé coïncide avec des changements significatifs de l'indice de compression. Une explication possible de cette cohérence est que les changements de volume dans l'argile pourraient être liés au glissement des plans de contact entre les particules.

Finalement, on conclut que nous pouvons dire que les facteurs les plus importants qui affectent le couplage chemo-mécanique des sols exposés ou non à des solutions organiques et/ou inorganiques pures, concentrées ou diluées sont : la solubilité dans l'eau, la constante diélectrique, la polarité...etc. Ces facteurs ont une influence directe sur la conductivité hydraulique, la variation de volume réversible et/ou irréversible, la consolidation et le gonflement. Ainsi, la plupart des études antérieures se sont concentrées sur la caractérisation du couplage chemo-mécanique des sols reconstitués à base d'argiles pures. Ces argiles sont principalement utilisées dans la réalisation des membranes étanches des dépôts de déchets toxiques, radioactifs... etc.

Globalement, il existe deux sources possibles de pollution des sols : d'une part, le dépôt de déchets sans précautions suffisantes et, d'autre part, le déversement accidentel d'hydrocarbures dû à des fuites résultant de l'endommagement ou de la rupture d'un pipeline de transport d'hydrocarbures. Les ingénieurs géotechniciens et les spécialistes de l'environnement sont confrontés à deux types de problèmes. D'une part, ils doivent étudier la perméabilité du sol, et son évolution possible avec l'ajout de polluants, pour estimer le risque de migration de ces polluants vers les eaux souterraines. D'autre part, ils doivent étudier l'effet des polluants sur la résistance mécanique de la masse de sol d'une pente naturelle, afin de déterminer si sa stabilité est menacée. La durabilité des fondations des structures construites ou à construire sur des terrains pollués ou potentiellement pollués doit également être étudiée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abdul, A. S., Gibson, T. L., & Rai, D. N. (1990). Laboratory studies of the flow of some organic solvents and their aqueous solutions through bentonite and kaolin clays. Groundwater, 28(4), 524-533.

Akgün, H. (2010). Geotechnical Characterization and Performance Assessment of Bentonite/sand Mixtures for Underground Waste Repository Sealing. Applied Clay Science, 49(4): 394–99.

Akgün, H., et Koçkar, M. K. (2018). Evaluation of a Sand Bentonite Mixture as a Shaft/borehole Sealing Material. Applied Clay Science (December):0–1. Retrieved (http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.043).

Akgün, H., Koçkar, M. K., et Aktürk, Ö. (2006). Evaluation of a compacted bentonite/sand seal for under-ground waste repository isolation. Environmental Geology, 50: 331–337.

Alonso E.E., Gens A., Josa A. (1990), A constitutive model for partially saturated soils. Geotechnique 40, n° 3, p. 405-430.

Anandarajah, A. & Chen, J. (1995), 'Single correction function for computing retarded van der waals attraction', J. Colloid and Interface Sci., 176(2), 293–300.

Anandarajah, A. & Chen, J. (1997), 'Van der waals attractive force between clay particles in water and contaminants', Soils and Foundations 37(2), 27–37.

Anderson D.M. (1926). C. T. J. Am. Chem. Soc., 48, 1506. 4.

Anderson, D. C., Brown, K. W., & Thomas, J. C. (1985). Conductivity of compacted clay soils to water and organic liquids. Waste Management & Research, 3(4), 339-349.

Arasan, S. (2010). Effect of Chemicals on Geotechnical Properties of Clay Liners: A Review. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2(8): 765-775.

Arifin, Y. F. (2008). Thermo-hydro-mechanical Behavior of Compacted Bentonite Sand Mixtures: An Experimental Study. Verlag der Bauhaus-Univ.

Arifin, Y. F., Agus, S., et Schanz, T. (2006). Temperature Effects on Suction Characteristic Curve of Bentonite-Sand Mixtures. Fourth International Conference on Unsaturated Soils..

ASTM Standard,(2019). Standard Test Methods for Soils. ASTM, Conshohocken, PA, p. 19428.

Aubertin, M., Bussiere, B., Monzon, M., Joanes, A., Gagnon, D., Barbera, J., Aachib, M., Bedard, C., Chapuis, R., et Bernier, L. (1999). Etude sur les barrieres seches construites a partir des residus miniers. Phase II: essais en place, Ecole Polytechnique de Montreal.

Aublive-Conil, N. (2003). Modélisation du comportement mécanique des argiles raides avec prise en compte de l'endommagement: application aux argilites de l'Est (Doctoral dissertation, Cergy-Pontoise).

Barbour, S. L., & Yang, N. (1993). A review of the influence of clay–brine interactions on the geotechnical properties of Ca-montmorillonitic clayey soils from western Canada. Canadian Geotechnical Journal, 30(6), 920-934.

Barnel, N., Lassabatère, T., Le Potier, C., & Sémété, P. (2004). Sensitivity analysis on the thermal-hydraulic parameters governing the saturation of an engineered clay barrier system. Applied clay science, 26(1-4), 209-217.

Baron, A., Bernard, A. & Deloye, F. (1971), L'analyse minéralogique des sols argileux, Laboratoire Centrale de Ponts et Chaussées, LCPC, Paris.

Ben Rhaiem H. (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessication-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p.

Bezzar, A., François, D., et Ghomari, F. (2010). Geochemical study of clays used as barriers in landfills. CR Geosci, 342(9):695–700.

Biot, M. A. (1941). General theory of three-dimensional consolidation. Journal of applied physics, 12(2), 155-164.

Biot, M. A. (1955). Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. Journal of applied physics, 26(2), 182-185.

Bishop, A. W. (1959). The principle of effective stress. Teknisk ukeblad, 39, 859-863.

Bocard, C. (2006). Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures: enjeux environnementaux et traitement des pollutions. Editions TECHNIP.

Börgesson, L., Chijimatsu, M., Fujita, T., Nguyen, T. S., Rutqvist, J., & Jing, L. (2001). Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite-based buffer material by laboratory tests and numerical back analyses. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 38(1), 95-104.

Borja RI (2006) On the mechanical energy and effective stress in saturated and unsaturated porous continua. Int J Solids Struct 43(6):1764–1786.

Borja RI, Koliji A (2009) On the effective stress in unsaturated porous continua with double porosity. J Mech Phys Solids 57(8):1182–1193.

Bouazza, A., Delage, P., & Wojnarowicz, M. (2005). Nature et reconnaissance de la pollution des sols. In Geomecanique Environmentale Sols Pollues et Dechets (pp. 17-49). Lavoisier.

Boukpeti, N., Charlier, R., & Hueckel, T. (2004). Modelling contamination of clays. In Elsevier Geo-Engineering Book Series (Vol. 2, pp. 523-528). Elsevier.

Boukpeti, N., Charlier, R., & Hueckel, T. (2004). Modelling contamination of clays. In Elsevier Geo-Engineering Book Series (Vol. 2, pp. 523-528). Elsevier.

Boulanger, M. V. (2015). Performance D'une Couverture Avec Effets de Barrière Capillaire Fait de Mélanges Gravier-Bentonite Pour Contrôler La Migration D'oxygène En Conditions Nordiques. Université de MONTRÉAL.Département Des Génies Civil, Géologique Et, and D. E. S. Mines, 196p.

Bourenane, H., Guettouche, M. S., Bouhadad, Y., & Braham, M. (2016). Landslide hazard mapping in the Constantine city, Northeast Algeria using frequency ratio, weighting factor, logistic regression, weights of evidence, and analytical hierarchy process methods. Arabian Journal of Geosciences, 9(2).

BRGM (2000). Gestion des sites (potentiellement) pollués. BRGM(http://www.fasp.info).

Brindley G.W. (1966)-Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and Clay Minerals. 14, 27-34.

Brindly G. W. (1980). Quantitative X ray minerals analysis of clay. In: Crystal structures of clay minerals and their X ray identification. Brindly G.W and Brown G. eds. Mineralogical Soc. London, 459 pp.

Brooks, R. H., et Corey, A. T. (1964). Hydraulic properties of porous media. Hydrology paper 3. Fort Collins: Colorado State University.

Brooks, R. H., et Corey, A. T. (1966). Properties of porous media affecting fluid flow. Journal of the Irrigation and Drainage Division, American Society of Civil Engineers, vol. 72(IR2), 61-68 p.

Bruce, R., et Klute, A. (1956). The measurement of soil moisture diffusivity. Soil Sci Soc Am Proc, 20:458-462.

Brutsaert, W. (1968). The permeability of a porous medium determined from certain probability laws for pore size distribution. Water Resources Research, 4(2), 425-434.

BSI DD 175, (1988).Code of practice for the investigation of potentially contaminated landand its investigation. Draft for development, British Standard institution.

Buckingham E. (1907). Studies on the movement of soil moisture. Bulletin 38. USDA Bureau of Soils, Washington, DC.

Bui, T. A. (2014). Etude théorique et numérique du comportement poro-plastique endommage-able non saturé des géomatériaux: application au stockage de déchets radioactifs (Doctoral dissertation, École Nationale des Travaux Publics de l'État [ENTPE].

Bultel F. (2001). Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, thèse doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Bunger, A. P. (2010). The Mandel–Cryer effect in chemoporoelasticity. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 34(14), 1479-1511.

Burdine, N. T. (1953). Relative permeability calculations from pore size distribution data. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, 198: 71–78.

Burgos, P., Madejón, E., Pérez-de-Mora, A., et Cabrera, F. (2008). Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area. Int. J. Appl. Earth Obs. 10 (1): 11–25.

Bussière, B. (1999). Étude du comportement hydrique de couvertures avec effets de barrières capillaires inclinées à l'aide de modélisations physiques et numériques. École Polytechnique de Montréal.

Bussière, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposai approaches. Canadian Geotechnical Journa1, 44: 1019-1052.

Caillere S., Henin S. (1959). La classification des argiles. XX Congr. Géol. Internat. Mexico (1956), pp. 1-8.

Caillère, S. & Hénin, S. (1963), La minéralogie des argiles, Masson.

Calvet R. (2003). Le sol : propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales. France Agricole Editions, 511 p.

Camara L. (1982). Comportement hydrique et Propriétés de gonflement macroscopique de mélange d'argiles. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris.

Cao B, Nagarajan K, Loh K.C. (2009) Biodegradation of aromatic compounds: current status and opportunities for biomolecular approaches. Appl Microbiol Biotechnol. 85:207-2282.

Carman, P. C. (1956). Flow of Gases Through Porous Media. Academic Publishers, New York.

Caroli, B., Caroli, C., & Roulet, B. (1984). Non-equilibrium thermodynamics of the solidification problem. Journal of crystal growth, 66(3), 575-585.

Carrier, W. D., et Beckman, J. F. (1984). Correlations between index tests and properties of remoulded clays. Géotechnique, 34(2): 211–228.

Casimir, H. B. C. & Polder, D.(1948), 'The influence of retardation of the london –van der waals forces', Physical Review 73, 360–372.

Castellanos, E., Villar, M. V., Romero, E., Lloret, A., & Gens, A. (2008). Chemical impact on the hydro-mechanical behaviour of high-density FEBEX bentonite. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 33, S516-S526.

Chakraborty R, Coates J. D. (2004) Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. Appl Microbiol Biotechnol. 64: 437–446.

Chalermyanont, T., et Arrykul, S. (2005). Compacted sand-bentonite mixtures for hydraulic containment lin-ers. Songklanakarin J. Sci. Technol, 27(2): 313-323.

Chapman, D. L. (1913), 'A contribution to the theory of electrocapillarity', Philosophical Magazine 25(6), 475–481.

Chapuis, R. P. (1990). Sand-Bentonite liners: predicting permeability from laboratory tests. Can. Geotech. J, 27:47–57.

Chapuis, R. P. (2002). The 2000 R.M. Hardy Lecture: Full-scale hydraulic performance of soil–bentonite and compacted clay liners. Can. Geotech. J, 39: 417-439.

Chapuis, R. P. (2004). Predicting the saturated hydraulic conductivity of sand and gravel using effective di-ameter and void ratio. Can. Geotech. J, 41(5): 787–795.

Charlet L. & Schlegel M. (1999). La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau-particule.CR. Acad. Agric. Fr., Vol 85 (2), pp. 7-24.

Chebbo, G. (1992). Solides des rejets pluviaux urbains: caractérisation et traitabilité (Doctoral dissertation, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées).

Chen, J. & Anandarajah, A. (1996), 'Van der waals attraction between spherical particles', J. Colloid and Interface Sci. 180(2), 519–523.

Chen, J., Anandarajah, A. & Inyang, H. (2000), 'Pore fluid properties and compressibility of kaolinite', Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering 126(9), 798–807.

Chen, J., Li, Z., Zaho, X., et Li, H. (2011). Experimental study of bentonite–soil mixtures as antiseepage ma-terials of constructed wetlands. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 46(7): 729–735.

Cho, W. J., Lee, J. O., et Chun, K. S. (1999). The temperature effects on hydraulic conductivity of compacted bentonite. Appl. Clay Sci. 14, Nos 1–3, 47–58.

Cho, W. J., Lee, J. O., et Kang, C. H. (2000). Influence of temperature elevation on the sealing performance of a potential buffer material for a high-level radioactive waste repository. Annals of Nuclear Energy, 27(14) : 1271-1284.

Chocat, B. (1997). Aménagement urbain et hydrologie. La Houille Blanche, (7), 12-19.

Collin, F. (2003). Couplages thermo-hydro-mécaniques dans les sols et les roches tendres partiellement saturés (Doctoral dissertation, Université de Liège, Liège, Belgique).

Collin, F., Cui, Y. J., Schroeder, C., & Charlier, R. (2002). Mechanical behaviour of Lixhe chalk partly saturated by oil and water: experiment and modelling. International journal for numerical and analytical methods in geomechanics, 26(9), 897-924.

Collin, F., Li, X. L., Radu, J. P., & Charlier, R. (2002). Thermo-hydro-mechanical coupling in clay barriers. Engineering Geology, 64(2-3), 179-193.

Corey, A. T. (1957). Measurement of water and air permeability in unsaturated soil. Soil Science Society of America Journal, 21(1), 7-10.

Coussy, O. (1995). Mechanics of Porous Continua, John Wiley and Sons. New York, NY.

Coussy, O. (2004). Poromechanics. John Wiley & Sons.

Crawford, B. R., Faulkner, D. R., & Rutter, E. H. (2008). Strength, porosity, and permeability development during hydrostatic and shear loading of synthetic quartz-clay fault gouge. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 113(B3).

Cui Y. J., Delage P. (2003). Sols non saturés : applications au calcul des ouvrages. Techniques de l'ingénieur, traité construction, C 303-1, 27 p.

Cui Y. J., Loiseau C., Delage P. (2002). Microstructure changes of a confined swelling soil due to suction controlled hydration. Unsaturated soils, Juca, de Campos & Marinho (eds),vol 2, pp.593-598.

Cui Y.J., Yahia-Aissa M., Delage P. (2002). A model for the volume change behavior of heavily compacted swelling soils. Engineering Geology 64, pp. 233-250.

Cui, Y. J. (1993). Étude du comportement d'un limon compacté non saturé et de sa modélisation dans un cadre élasto-plastique. Thèse de Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.

Cui, Y. J., Delage, P., & Alzoghbi, P. (2003). Retention and transport of a hydrocarbon in a silt. Géotechnique, 53(1), 83-91.

Cui, Y. J., Tang, A. M., Loiseau, C., et Delage, P. (2008). Determining the unsaturated hydraulic conductivity of a compacted sand-bentonite mixture under constant-volume and free-swell conditions. Phys Chem Earth A/B/C, 33(Supplement 1):462–S471.

Cuisinier O., Laloui L. (2004). Fabric evolution during hydromechanical loading of a compacted silt. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics 28 : 483-499.

Cuisinier O. (2002). Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

D'Appolonia, D. J. (1980). Soil-bentonite slurry trench cutoffs. Journal of the Geotechnical Engineering Division, 106(4): 399-417.

Dal Pont, S., & Ehrlacher, A. (2004). Numerical and experimental analysis of chemical dehydration, heat and mass transfers in a concrete hollow cylinder submitted to high temperatures. International journal of heat and mass transfer, 47(1), 135-147.

Daoud, F. Z. (1996). Perméabilité des sols fins compactés. Thèse de doctorat, I.N.P.L, 177 p.

Dechesne, M. (2002). Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances technique et environnementale sur le long terme (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

DeJong, J. T., Soga, K., Kavazanjian, E., Burns, S., Van Paassen, L. A., Al Qabany, A., ... & Chen, C. Y. (2014). Biogeochemical processes and geotechnical applications: progress, opportunities and challenges. In Bio-and Chemo-Mechanical Processes in Geotechnical Engineering: Géotechnique Symposium in Print 2013 (pp. 143-157). Ice Publishing.

Delage P., Cui Y-J. (2001). Comportement mécanique des sols non saturés. Techniques de l'Ingénieur. C302.

Delage P., Graham J. (1995). Mechanical behaviour of unsaturated soils: Understanding the behaviour of unsaturated soils requires reliable conceptual models. Proceedings of the first international conference on unsaturated soils (UNSAT'95), Paris, Alonso & Delage (eds), pp.1223-1256.

Delage, P., & Schrefler, B. (2005). Environmental geomechanics, polluted soils and wastes; Geomecanique environnementale, sols pollues et dechets.

Demdoum, A., Gueddouda, M. K., et Goual, I. (2017). Effect of Water and Leachate on Hydraulic Behavior of Compacted Bentonite, Calcareous Sand and Tuff Mixtures for Use as Landfill Liners. Geotechnical and Geological Engineering, 35(6): 2677–2696.

Demers, I. (2008). Performance d'une barrière à l'oxygène constituée de résidus miniersfaiblement sulfureux pour contrôler la production de drainage minier acide. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Detournay, E., Sarout, J., Tan, C., & Caurel, J. (2005). Chemoporoelastic parameter identification of a reactive shale. In IUTAM Symposium on Physicochemical and Electromechanical Interactions in Porous Media (pp. 125-132). Springer, Dordrecht.

Di Maio, C. (1996). Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects. Geotechnique, 46(4), 695-707.

Didier. R.(1997). Chimie générale. Paris : Tec&Doc Lavoisier, 1997. 651p.

Dixon, D. A., Graham, J., et Gray, M. N. (1999). Hydraulic conductivity of clays in confined tests under low hydraulic gradients. Can. Geotech. J, 36 (5): 815–825.

Djeddi, A. (2017). Prévision des propriétés physiques et chimiques des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières pour un brut de référence algérienne (Sahara blend) (Doctoral dissertation, Universite laarbi tebessi tebessa).

Dubas, R., Das, D. (1991) A study of hydrocarbon contamination in glacial till. Compte rendu de la Première Conférence Canadienne de Géotechnique Environnementale, 14, 15, et 16 mai 1991, Montréal - Québec, pp. 331-336.

Egloffstein T. A. (2001)-Natural bentonites-influence ofthe ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444.

Eslinger, E. & Pevear, D. (1988), Clay minerals for petroleum geologists and engineers, in 'SEPM Short Course Notes', number 22, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, p. 405.

Evans, E. A., et Quigley, R. M. (1992). Permeation of sand–bentonite mixtures with municipal waste leachate. Proceedings of 45th Canadian Geotechnical Conference. pp. 68r1–68r8.

Fall, M., Célestin, J. C., et Han, F. S. (2009). Suit ability of bentonite-paste tailings mixtures as engineering barrier material for mine waste containment facilities. Minerais Engineering, 22: 840-848.

Fernandez, F., & Quigley, R. M. (1985). Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. Canadian Geotechnical Journal, 22(2), 205-214.

Fernandez, F., & Quigley, R. M. (1991). Controlling the destructive effects of clay–organic liquid interactions, by application of effective stresses. Canadian Geotechnical Journal, 28(3), 388-398.

Fernandez, M. J. A., Pastor, M., Mira, P., Tonni, L., Herreros, M. I., Gonzales, E., et Tamagnini, R. (2004). Modelling of diffuse failure mechanisms of catastrophic landslides. Computers methods in applied me-chanics and engineering, 193:2911–2939.

Fetter, C. W., Boving, T. B., & Kreamer, D. K. (1999). Contaminant hydrogeology (Vol. 500). Upper Saddle River, NJ: Prentice hall.

Foreman, D.E., et Daniel. D.E. (1986). Permeation of compactede clay with organic chemicals. J. Geotech. Eng., 112(7): 669-681.

Francisca, F., et Glatsteina, D. A. (2010). Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate. Appl Clay Sci, 49:187–193.

Fritz, S. J. (1986). Ideality of clay membranes in osmotic processes: a review. Clays and clay minerals, 34(2), 214-223.

Gallipoli D, Gens A, Sharma R, Vaunat J (2003) An elasto-plastic model for unsaturated soil incorporating the effects of suction and degree of saturation on mechanical behaviour. Géotechnique53(1):123–136.

Ganzenmüller, G. C., Hiermaier, S., & May, M. (2015). On the similarity of meshless discretizations of peridynamics and smooth-particle hydrodynamics. Computers & Structures, 150, 71-78.

Gardner W. (1920). The Capillary Potential and Its Relation To Soil moisture Constants. Soil Science: November 1920 - Volume 10 - Issue 5 - ppg 357-360.

Gardner, W. H. (1965). Water content. III. Methods of Soil Analysis. Amer. Soc. Agron. Monograph 9. pp. 82-127.

Gardner, W. R., Hillel, D., & Benyamini, Y. (1970). Post-irrigation movement of soil water: 1. Redistribution. Water Resources Research, 6(3), 851-861.

Gascoin, N., Gillard, P., & Baudry, G. (2009). Characterisation of oxidised aluminium powder: Validation of a new anodic oxidation bench. Journal of hazardous materials, 171(1-3), 348-357.

Gens A (2010) Soil-environment interactions in geotechnical engineering. Géotechnique 60(1):3–74.

Gens, A., & Alonso, E. E. (1992). A framework for the behaviour of unsaturated expansive clays. Canadian Geotechnical Journal, 29(6), 1013-1032.

Gens, A., Guimaraes, L. D. N., Garcia-Molina, A., & Alonso, E. E. (2002). Factors controlling rock–clay buffer interaction in a radioactive waste repository. Engineering geology, 64(2-3), 297-308.

Gerard, B., Pijaudier-Cabot, G., & Laborderie, C. (1998). Coupled diffusion-damage modelling and the implications on failure due to strain localisation. International Journal of Solids and Structures, 35(31-32), 4107-4120.

Glatsteina, D. A., et Francisca, F.M. (2014). Hydraulic Conductivity of Compacted Soils Controlled by Mi-crobial Activity. Environmental Technology, 35(15):1886–92.

Gleason, M. H., Daniel, D. E., et Eykholt, G. R. (1997). Calcium and sodium bentonite for hydrauliccontain-ment applications. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 123: 438-445.

Gouy G (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Journal Phys. 9(1):457–468

Gouy G (1917) Sur la fonction électrocapillaire. Ann. Phys. (Paris) 9(7):129–184

Gray, D. H. (1966), Coupled flow phenomena in clay-water system, DPhil dissertation, University of California, Berkeley.

Gregg S.G., Sing K.S.W. (1982). Adsorption, Surface area and porosity, 2nd edition. Londres: Academic Press. 303 p.

Grim, R. E. (1968), Clay Mineralogy, 2nd edn, McGraw-Hill, New York.

Groot et Mazur, (1984). Non-equilibrium thermodynamics. New York : Dover Publications, Inc.

Gueddouda, M. K., Abou-Bekr, N., Taibi, S., et Lamara, M. (2010). Comportement hydrique et Mécanique d'un mélange sable de dune-bentonite. Europ. Jour.Envir.Civil. Eng, 10:25-47.

Gueddouda, M. K., Goual, I., Benabed, B., et al. (2016). Hydraulic properties of dune sand-bentonite mixtures of watertight barriers for hazardous waste facilities. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engi-neering, 8(4):541–550.

Gueddouda, M. K., Lamara, M., Aboubaker, N., et Said, T. (2008). Hydraulic conductivity and shear strength of dune sand– bentonite mixtures. EJGE, 13 :1–15 (Bundle).

Guibet, J. C. (1997). Petroleum products characteristics; Caracteristiques des produits petroliers.

Guimarães, L. D. N., Gens, A., & Olivella, S. (2007). Coupled thermo-hydro-mechanical and chemical analysis of expansive clay subjected to heating and hydration. Transport in porous media, 66(3), 341-372.

Guimaraes, L. D. N., Gens, A., Sánchez, M., & Olivella, S. (2001, November). Chemo-mechanical modelling of expansive clays. In 6th International Workshop on Key Issues on Waste Isolation Research.Paris.

Hantush, M. M., & Govindaraju, R. S. (2003). Theoretical development and analytical solutions for transport of volatile organic compounds in dual-porosity soils. Journal of Hydrology, 279(1-4), 18-42.

Hazen, A. (1892). Some physical properties of sands and gravels, with special reference to their use in filtra-tion, Massachusetts State Board of Health, No. 34, pp. 539–556.

Heineck, K. S., Lemos, R. G., Flores, I. A. A., et Consoli, N. C. (2010). Influence of Particle Morphology on the Hydraulic Behavior of Coal Ash and Sand. Geotechnical and Geological Engineering, 28: 325-335.

Holtz, R. D., et Kovacs, W. D. (1991). Introduction à la géotechnique (Traduit de l'anglais par J. Lafleur). Éditions de l'École Polytechnique de Montréal : 794p.

Hueckel T (1997) Chemo-plasticity of clays subjected to stress and flow of a single contaminant. Int J Numer Anal Methods Geomech 21(1):43–72.

Hueckel, T. (2005). Chemo-mechanics of geomaterials: Coupled constitutive laws. Revue européenne de génie civil, 9(5-6), 689-711.

Imaizumi, S., Wataru, M., Takahashi, N., et Doi, Y. (2009). Estimation of critical ratio of bentonite addition to tuff sand. J Mater Cycles Waste Manag, 11:299–304.

Ineris, 2005. Hydrocarbures aromatiques polycycliques, synthèse bibliographique relative au kd et T1/2. Rapport d'étude

Janert H. (1934). The application of heat of wetting measurements to soil research problems. J. Agric. Sci. 24:136Ŕ150.

Kahlouche, H., Gheris, A., & Guenfoud, M. (2021). Characterisation of the chemo-mechanical behaviour of clays polluted by BTEX: a case study of benzene. International Journal of Geo-Engineering, 12(1), 1-30. https://doi.org/10.1186/s40703-021-00157-0

Kaoser, S., Barrington, S., Elektorowicz, M., & Ayadat, T. (2006). The influence of hydraulic gradient and rate of erosion on hydraulic conductivity of sand-bentonite mixtures. Soil & Sediment Contamination, 15(5), 481-496.

Kaviany M. (1995). Principles of Heat Transfer in Porous Media. The Mechanical Engineering Series. Springer-Verlag, 726 p.

Kemper, W. D., & Rollins, J. B. (1966). Osmotic efficiency coefficients across compacted clays. Soil Science Society of America Journal, 30(5), 529-534.

Kenney, T. C., Van Veen, W. A., Swallow, M. A., et Sungaila, M. A. (1992). Hydraulic con-ductivity of compacted bentonite-sand mixture. Can. Geotech. J, 29: 364–374.

Khalili N, Geiser F, Blight G (2004) Effective stress in unsatu-rated soils: review with new evidence. Int J Geomech 4(2):115–126.

Koerner, R. M., et Daniel, D. E. (1997). Final Covers for Solid Waste Landfils and Abandoned Dumps. Amer-ican Society of Civil Engineers.

Kolmayer, P., Fernandes, R., & Chavant, C. (2004). Numerical implementation of a new rheological law for argilites. Applied Clay Science, 26(1-4), 499-510.

Komine, H. (2004). Simplified evaluation on hydraulic conductivities of sand–bentonite mixture backfill. Ap-plied Clay Science, 26 (1–4): 13–19.

Konan, K. L., Soro, J., Andji, J. Y., Oyetola, S., & Kra, G. (2010). Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 30, 29-39.

Kouloughli, S., et BenCheikh Lehocine, M. (2007). Étude des mélanges Sable-Bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides. Sciences and Technologie, 25:34–42.

Ladd, C. C. & Martin, R. T. (1967), The effects of pore fluid on the undrained strength of kaolinite, Research report r67–15, Massachusetts Institute of Technology Civil Engineering, MIT, Cambridge, MA.

Ladd, R. S. (1978). Preparing test specimens using undercompaction. Geotechnical Testing Journal, 1(1): 16–23.

Lade, P. V. (2016). Triaxial Testing of Soils. John Wiley & Sons, west Sussex.

Lambe, T. W. (1958). The Structure of Compacted Clay, J. Soil Mech. Found. Div. ASCE, vol. 84, No. 1655, SM2, pp. 1-35.

Lefevbre et A. Lajudie. D´etermination des capacit´es d’´echange des argiles, corr´elation avec certaines propri´et´es physico-chimiques, 1987. Note technique C.E.A, SESD/87.11.

Li, B., Li, L., et Grace, J. R. (2015). Adsorption and hydraulic conductivity of landfill-leachate perfluorinated compounds in bentonite barrier mixtures. J Environ Manag, 156:236–243.

Li, X., Wu, W., & Cescotto, S. (2000). Contaminant transport with non-equilibrium processes in unsaturated soils and implicit characteristic Galerkin scheme. International journal for numerical and analytical methods in geomechanics, 24(3), 219-243.

Lifshitz, E. M. (1956), ‘The theory of Molecular attractive forces between solids’, Soviet Physics 73, 73–82.

Liu Z, Boukpeti N, Li X, Collin F, Radu J-P, Hueckel T, Charlier R (2005) Modelling chemo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated clays: a feasibility study. Int J Numer Anal Methods.Geomech 29(9):919–940.

Loret, B., & Khalili, N. (2002). An effective stress elastic–plastic model for unsaturated porous media. Mechanics of Materials, 34(2), 97-116.

Loret, B., Hueckel, T., & Gajo, A. (2002). Chemo-mechanical coupling in saturated porous media: elastic–plastic behaviour of homoionic expansive clays. International Journal of Solids and Structures, 39(10), 2773-2806.

Low P.F. (1961). Physical Chemistry of Clay-Water Interaction. Advances in Agronomy 13, 269-327.

Lu N, Godt JW, Wu DT (2010) A closed-form equation for effective stress in unsaturated soil. Water Resour Res 46(5):1–14.

Lu N, Khalili N, Nikooee E, Hassanizadeh SM (2014) Principle of effective stress in variably saturated porous media. Vadose Zone J 13(5):1–4.

Lu, N., et Likos, W. J. (2004). Unsaturated Soil Mechanics. Wiley, 569 p.

Luikov, A. V. (1966). Application of irreversible thermodynamics methods to investigation of heat and mass transfer. International Journal of Heat and Mass Transfer, 9(2), 139-152.

Madsen, F. T., & Mitchell, J. K. (1989). Chemical effects on clay fabrics and hydraulic conductivity. In The Landfill (pp. 201-251). Springer, Berlin, Heidelberg.

Malusis, M. A., Shackelford, C. D., & Olsen, H. W. (2001). A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils. Geotechnical Testing Journal, 24(3), 229-242.

Manca, D. (2015). Hydro-chemo-mechanical characterisation of sand/bentonite mixtures, with a focus on the water and gas transport properties. Ph.D. Thesis. École polytechnique fédérale de Lausanne.

Masrouri, F., Bicalho, K. V., et Kawai, K. (2008). Laboratory Hydraulic Testing in Unsaturated soils. Geo-technical and Geological Engineering 26:691-704.

Mata, C., Guimarães, L. D. N., Ledesma, A., Gens, A., & Olivella, S. (2005). A hydro-geochemical analysis of the saturation process with salt water of a bentonite crushed granite rock mixture in an engineered nuclear barrier. Engineering geology, 81(3), 227-245.

McKenzie R. C. (1975) –The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components. Gieseking J. E. eds. Spring-Verlag,New York, Berlin, Heidelberg, 1-25.

Milly, P. C. D. (1982). Moisture and heat transport in hysteretic, inhomogeneous porous media: A matric head-based formulation and a numerical model. Water Resources Research, 18(3), 489-498.

Mishra, A. K., Dhawan, S., et Rao, S. M. (2008). Analysis of swelling and shrinkage behavior of compacted clays. Geotechnical and Geological Engineering, 26: 289-298.

Mishra, A. K., Ohtsubo, M., Li, L., et Higashi, T. (2011). Controlling factors of the swelling of various ben-tonites and their correlations with the hydraulic conductivity of soil-bentonite mixtures. Appl. Clay. Sci, 52(1-2): 78-84.

Mitchell, J. K. & Soga, K. (2005), Fundamentals of soil behavior, John Wiley & Sons, Inc.

Mitchell, J. K., & Madsen, F. T. (1987, June). Chemical effects on clay hydraulic conductivity. In Geotechnical practice for waste disposal'87 (pp. 87-116). ASCE.

Mitchell, J., Hooper, D., et Campanella, R. (1965). Permeability of compacted clay. Journal of Soil Mechanics and foundation Division, ASCE, 91:41-65.

Molinari, J., & Rochon, J. (1976). Mesure des paramètres de transport de l'eau et des substances en solution en zone saturée. La Houille Blanche, (3-4), 223-242.

Mollins, L. H., Stewart, D. I., et Cousens, T. W. (1996). Predicting the Properties of Bentonite-Sand Mix-tures.Clay Minerals, 31(2): 243-252.

Moore, C. & Mitchell, J. (1974), 'Electromagnetic forces and soil strength', Géotechnique 24(4), 627 –640.

Moyne, C., & Murad, M. A. (2002). Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure. International Journal of Solids and Structures, 39(25), 6159-6190.

Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour Res, 12(3):513–522.

Nalbantoglu, Z., & Tuncer, E. R. (2001). Compressibility and hydraulic conductivity of a chemically treated expansive clay. Canadian geotechnical journal, 38(1), 154-160.

Nassar, I. N., & Horton, R. (1999). Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media:: 1. Theoretical development. Journal of hazardous materials, 69(2), 151-167.

Negraia G. (2010) Impact écotoxicologique des hydrocarbures monoaromatiques dans l'environnement au Canada. Université de Sherbrooke. 99p.

Nova, R., Castellanza, R., & Tamagnini, C. (2003). A constitutive model for bonded geomaterials subject to mechanical and/or chemical degradation. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 27(9), 705-732.

Nowamooz H. (2007). Retrait-gonflement des sols argileux compactés et naturels. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Nuth M, Laloui L (2008) Effective stress concept in unsaturated soils: clarification and validation of a unified framework. Int J Numer Anal Methods Geomech 32(7):771–801.

Odong, J. (2007). Evaluation of the empirical formulae for determination of hydraulic conductivity based on grain size analysis. Journal of American Science, 3(3): 54–60.

Olsen, H. W. (1969). Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite. Soil Science Society of America Journal, 33(3), 338-344.

Oudot J., Ambels A., Bourgeois, S., Gatellier C., et Sebyera N. (1989) Hydrocarbon infiltration and biodegradation in a landfarming experiment. Environmental Pollution, 59, pp. 17-40.

Pédro G. (1994) –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.

Pereira, J. M. (2005). Etude des couplages hydromécaniques et effets de non-saturation dans les géomatériaux. Application aux ouvrages souterrains (Doctoral dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon)).

Perez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J. M., Cózar, J. S., ... & Quejido, A. J. (2005). Thermochemically induced transformations in Al-smectites: A Spanish natural analogue of the bentonite barrier behaviour in a radwaste disposal. Applied Geochemistry, 20(12), 2252-2282.

Perez-Carvajal, J., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2019). Titanosilicate-sepiolite hybrid nanoarchitectures for hydrogen technologies applications. Journal of Solid State Chemistry, 270, 287-294.

Pollock, D. W. (1986). Simulation of fluid flow and energy transport processes associated with high-level radioactive waste disposal in unsaturated alluvium. Water resources research, 22(5), 765-775.

Prigogine & Defay (1950). Thermodynamique chimique. Liège : Desoer, 1950. 557 p.

Prost R. (1990). Relations eau-argile : structure et gonflement des matériaux argileux. Dans A. Decarreau (dir.), Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications, Soc. Fr. Min. Cristall., Paris, p. 343-386.

Pusch, R. (2015). Bentonite clay: Environmental Properties and Applications. CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business, 368p.

Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., & Srhiri, A. (2016). Caractérisation physico-chimique d’une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]. J. Mater. Environ. Sci, 7(5), 1741-1750.

Quintard, M., & Whitaker, S. (1996). Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media. I: Theoretical development of region-averaged equations for slightly compressible single-phase flow. Advances in water resources, 19(1), 29-47.

Rabideau, A., & Khandelwal, A. (1998). Boundary conditions for modeling transport in vertical barriers. Journal of Environmental Engineering, 124(11), 1135-1139.

Radu, J. P., Biver, P., Charlier, R., & Cescotto, S. (1994). 2 and 3D Finite Element Modeling of Miscible Pollutant Transport in Groundwater, below the Unsaturated Zone. In Int. Conf. on Hydrodynamics, ICMD'94.

Rao, S. N., & Mathew, P. K. (1995). Effects of exchangeable cations on hydraulic conductivity of a marine clay. Clays and clay minerals, 43(4), 433-437.

Razakarisoa O., Muntzer, P., Rimmelein P., et Zilliox L., (1992) Incidence de la source de pollution sur la dissolution et la rétention sélective des hydrocarbures en milieux poreux saturé en eau. Revue des Sciences de l'Eau, 5, pp. 157-178.

Renken, K. (2006). Pilot study of soil-based covers for acid rock drainage mitigation. University of Western Ontario (Canada).

Richards L.A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous materials. Physics 1:318Ŕ 333.

Roger P, Jacq V. (2000) Introduction à la bioremédiation des sols, des eaux et de l'air. Université de Provence Aix-Marseille 1. 99p.

Romero, E. (1999). Characterisation and thermo-hydro-mechanical behaviour of unsaturated Boom clay: an experimental study. PhD thesis, Universitat Politénica de Catalunya, Spain.

Romero, E., Gens, A., et Lloret, A. (2001). Temperature effects on the hydraulic behaviour of an unsaturated clay. Geotech. Geol. Engng. 19, 3–4, 311–332.

Rosanne, R., Paszkuta, M., Tevissen, E., & Adler, P. M. (2003). Thermodiffusion in compact clays. Journal of colloid and interface science, 267(1), 194-203.

Ruhl, J. L., et Daniel, D. E. (1997). Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 123 (4): 369-381.

Rutqvist, J., Börgesson, L., Chijimatsu, M., Kobayashi, A., Jing, L., Nguyen, T. S., ... & Tsang, C. F. (2001-a). Thermohydromechanics of partially saturated geological media: governing equations and formulation of four finite element models. International journal of rock mechanics and mining sciences, 38(1), 105-127.

Rutqvist, J., Börgesson, L., Chijimatsu, M., Nguyen, T. S., Jing, L., Noorishad, J., & Tsang, C. F. (2001-b). Coupled thermo-hydro-mechanical analysis of a heater test in fractured rock and bentonite at Kamaishi Mine—comparison of field results to predictions of four finite element codes. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 38(1), 129-142.

Rutqvist, J., Wu, Y. S., Tsang, C. F., & Bodvarsson, G. (2002). A modeling approach for analysis of coupled multiphase fluid flow, heat transfer, and deformation in fractured porous rock. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 39(4), 429-442.

Saada, A., Nowak, C., & Coquereau, N. (2005). Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures. Rapport du BRGM. RP.

Saiyouri N. (1996). Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 228 p.

Saiyouri N., Hicher P.Y., Tessier D. (1998). Microstructural analysis of highly compacted clay swelling. 2nd Int. Conf. Unsaturated Soils, Beijing , vol. I, pp.119-124.

Sarout, J., & Detournay, E. (2011). Chemoporoelastic analysis and experimental validation of the pore pressure transmission test for reactive shales. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 48(5), 759-772.

Sarsby, R. W. (2013). Environmental Geotechnics, 2nd edn. ICE Publishing, Westminster, London, pp 231–284.

Sarsby, R. W., et Williams, M. (1995). Selection of soils for compacted clay lining. Proceedings of GREEN '93: Waste Disposal by Landfill (Sarsby RW (ed.)). Balkema, Rotterdam, pp.471–475.

Scott, R. F. (1968). The density of the lunar surface soil. Journal of Geophysical Research, 73(16), 5469-5471.

Sethi, R., et Molfetta, A. D. (2007). Heat Transport Modeling in an Aquifer Downgradient a Municipal Solid Waste Landfill in Italy, American Journal of Environmental Sciences, 3(3): 106-110.

SGS (2006). Comment analyser les HT! (Total Petroleum hydrocarbons) Distinction des fractions aromatiques et aliphatiques.

Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000) –Evaluating the hydraulic conductivity of GCLspermeated with non-standard liquids. Elsevier Science, 18, 133-161.

Shackelford, C. D. (1988). Diffusion as a transport process in fine-grained barrier materials. Geotechnical news, 6(2), 24-27.

Shahabi, A. A., Das, B. M., et Tarquin, A. J. (1984). An empirical relationship for coefficient of permeability of sand. Proceedings of the 4th Australian and New Zealand Conference on Geomechanics, vol. 1, pp. 54–57.

Shan, H. Y., et Lai, Y. J. (2002). Effect of hydrating liquid on the hydraulic properties of geosynthetic clay liners. Geotext. Geomembr. 20:19–38.

Simons, H., et Reuter, E. (1985). Physical and chemical behaviour of clay-based barriers under percolation with test liquids. Engineering Geology, 21:301–310.

Sinke, A., & Le Hecho, I. (1999). Monitored natural attenuation: review of existing guidelines and protocols, TNO-Nicole report. Apeldoorn, The Netherlands.

Sitar, N., Hunt, J.R., and Udell, K.S. (1987) Movement of nonaqueous liquids in groundwater, Proceedings of geotechni-cal practice for waste disposal '87, GT, AnnArbor, USA, june 15-17, 1987, pp. 205-223.

Sivapullaiah, P. V., Sridharan, A., et Stalin, V. K. (2000). Hydraulic conductivity of bentonite sand mixtures. Can. Geotech. J, 37: 406–413.

Soltani, M. (2004). Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram-négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).

Somers, J.A. (1974) The fate of spilled oil in soil.Hydrolog. Sci.Bull. 19, pp. 501-521.

Song, X., & Menon, S. (2019). Modeling of chemo-hydromechanical behavior of unsaturated porous media: a nonlocal approach based on integral equations. Acta Geotechnica, 14(3), 727-747.

Sophocleous, M. (1979). Analysis of water and heat flow in unsaturated-saturated porous media. Water Resources Research, 15(5), 1195-1206.

Sparks D. L. (2003). Environmental Soil Chemistry. Second Edition, Elsevier Science, 367 p.

Sridharan, A., & Rao, G. V. (1973). Mechanisms controlling volume change of saturated clays and the role of the effective stress concept. Geotechnique, 23(3), 359-382.

Sridharan, A., & Venkatappa Rao, G. (1979). Shear strength behaviour of saturated clays and the role of the effective stress concept. Geotechnique, 29(2), 177-193.

Taïbi, S. (1994). Comportement mécanique et hydraulique des sols soumis à une pression interstitielle négative – Etude expérimentale et modélisation- Thèse de Doctorat de l'École Centrale de Paris, France.

Tang Qi., Hengyu, W., Hui, C., et Xiaowu, T. (2015). A characterization study of hydraulic conductivity of compacted clay and fine sand treated with landfill leachate and nutrient solution. Electron J Geotech Eng, 20(2015):12.

Tarayre. C. (2012) Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures. Editions Universitaires Européennes. 116p.

Tavenas, F., Leblond, P., Jean, P., et Leroueil, S. (1983). Permeability of natural soft clays. Part I: Methods of laboratory measurement. Can. Geotech. J, 20: 629–644.

Tay, Y. Y., Stewart, D. I., et Cousens, T. W. (2001). Shrinkage and dessication cracking in bentonite-sand landfill liners. Engineering Geology, 20:263–274.

Taylor, D. W. (1966). Fundamentals of Soil Mechanics, 2nd edn. Wiley, London.

Técher D. (2001) Réhabilitation de sols pollues par des HAP grâce aux bactéries associées à la rhizosphère de Miscanthus x giganteus. Université Paul Verlaine de Metz. 2011. 307p.

Terzaghi, K. (1943). Theory of consolidation. Theoretical Soil Mechanics. New York : Wiley, 265-296.

Terzaghi, K., & Peck, R. B. (1957). Stabilization of an Ore Pile by Drainage. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, 83(1), 1144-1.

Tessier D. (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux : Hydratations, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de l'université Paris VII, 362p.

Thomas, H. R., & King, S. D. (1992). Coupled heat and mass transfer in unsaturated soil—a potential-based solution. International journal for numerical and analytical methods in geomechanics, 16(10), 757-773.

Thomas, H. R., & Sansom, M. R. (1995). Fully coupled analysis of heat, moisture, and air transfer in unsaturated soil. Journal of Engineering Mechanics, 121(3), 392-405.

Tovey N.K. (1973). Some dynamic examinations of the microstructure of soils. Proc. Plasticity Symposium (Cambridge), pp. 231-7.

Tovey, N. K. (1971). Discussion of "Engineering Behavior and Structure of Compacted Clay". Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, 97(4), 694-700.

Tran Ngoc-Lan (1987). Gonflement et retrait des argiles. L'eau dans les matériaux. Journées de Physique LCPC, Les Arcs, vol. 1, pp. 23-28.

Tripathi, K. K., et Viswanadham, B. V. S. (2012). Evaluation of the permeability behaviour of sand-bentonite mixtures through laboratory tests. Indian Geotech. J, 42 (4): 267–277.

Ulm, F. J., Torrenti, J. M., & Adenot, F. (1999-b). Chemoporoplasticity of calcium leaching in concrete. Journal of Engineering Mechanics, 125(10), 1200-1211.

Van Eekelen H A M (1980) Isotropic yield surfaces in three dimensions for use in soil mechanics. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics 4: 98-101.

Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil science society of America journal, 44(5), 892-898.

Van Olphen H. (1977). Introduction to clay colloid chemistry. Wiley and Sons, N.Y, 2nd edition.

Velde B. (1995). Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer.

Veldsink, J. W., Van Damme, R. M., Versteeg, G. F., & Van Swaaij, W. P. M. (1995). The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media. Chemical Engineering Journal-Including Biochemical Engineering Journal, 57(2), 115-126.

Villermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, chapitre 8. TEC & DOC Lavoisier, 2e édition revue et augmentée édition, 21, 326-334.

Wahid, A. S., Gajo, A., & Di Maggio, R. (2011). Chemo-mechanical effects in kaolinite. Part 1: prepared samples. Géotechnique, 61(6), 439-447.

Wang, Z., & Stout, S. A. (2007). Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum-Methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment. Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification, 1-53.

Wauquier, J. P. (1998). Raffinage du pétrole (Le). Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication (Vol. 1). Editions Technip.

Welte, D. H., & Tissot, P. B. (1984). Petroleum formation and occurrence. Springer-verlag.Berlin.

Wilding L. P., Tessier D. (1988).Genesis of Vertisols: Shrink Ŕ Swell Phenomena. In L.P. Wilding & R. Puentes (ed.) Vertisols: their distribution, properties, classification and management. Tech. Monogr. no.18. Soil Manage. Support. Serv. Texas A&M Univ.

Wong, L. C., et Haug, M. D. (1991). Cyclical closed-system freeze-thaw permeability testing of soil liner and cover materials. Can. Geotech. J, 28: 784-793.

Yesiller, N., Hanson, J. L., Oettle, N. K., et Liu, W. L. (2008). Thermal Analysis of Cover Systems in Munic-ipal Solid Waste Landfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 134 (11): 1655-1664.

Zhang H, Zhou L (2008) Implicit integration of a chemo-plastic constitutive model for partially saturated soils. Int J Numer Anal Methods Geomech 32(14):1715–1735.

Zhang, M., Zhang, H., Zhou, L., et al. (2013). Temperature Effects on Unsaturated Hydraulic Property of Bentonite-Sand Buffer Backfi lling Mixtures. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. DOI 10.1007/s11595-013-0718-1 (in Chinese).